

LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA EM CADEIAS DUPLAS: APLICAÇÃO
AO DNA

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Física:

HAMILTON CARRILLO NUÑEZ

Este exemplar corresponde à redação final
da dissertação de mestrado defendida pelo aluno
Hamilton Carrillo Nuñez e aprovada pela comissão
julgo r2

18/08/2007

Peter A. B. Schulz

Orientador:

Peter A. B. Schulz



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA

2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

C235L Carrillo Nuñez, Hamilton
Localização eletrônica em cadeias duplas : aplicação ao
DNA / Hamilton Carrillo Nuñez. -- Campinas, SP : [s.n.], 2008.

Orientador: Peter Alexander Bleinroth Schulz.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1 1. Localização eletrônica. 2. Sistemas mesoscópicos.
2 3. DNA. I. Schulz, Peter Alexander Bleinroth. II. Universidade
3 Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
4 III. Título.

5 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Localization of electronic states in DNA-like double strand model
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Electronic localization
 - 2. Mesoscopic systems
 - 3. DNA
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz
 - Prof. Marcelo Leite Lyra
 - Prof. Maurice de Koning
- **Data da defesa:** 11/08//2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **HAMILTON CARRILLO NUÑEZ - RA 066859**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11/08/2008.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz - DFMC/IFGW/UNICAMP
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra - IF/UFAL

Prof. Dr. Maurice de Koning - DFMC/IFGW/UNICAMP

Com gram orgulho e satisfação dedico a presente

Dissertação:

A meus pais,

Olga Lucia Nuñez Pinzon

Roosevelt Carrillo Martinez.

A minhas irmãs,

Malory L. Carrillo Nuñez

Nichole J. Carrillo Nuñez.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao meu orientador Prof. Dr. Peter A. B. Schulz , a ajuda, o apoio, a paciência e o valioso conhecimento compartilhado na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Caio Lewenkopf pelas notas não publicadas sobre aplicações do método recursivo de funções de Green.

Ao meus amigos da Física, especialmente: Victor, Sandra, Angela, Augusto, Fidel, Adolfo, Carlos e Dario, o apoio, a ajuda e a amizade.

A Lucie, o apoio, a paciência, o carinho e companhia durante os últimos meses da minha estada no Brasil.

À coordenação e aos professores da pós-graduação do IFGW as facilidades educativas durante estes dois anos do mestrado.

Aos professores e amigos da GPO, em especial ao Prof. Dr. Fernando Iikawa e meus colegas Everton e Paulo.

Finalmente, a CAPES pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

Neste trabalho discutimos e comparamos diferentes definições de localização eletrônica em sistemas quase-1D: o caso estritamente 1D de cadeias de polianilinas e o DNA modelado como uma cadeia dupla. Em ambos os sistemas se estudou o comprimento de localização, obtido da condutância e do número de participação, tentando estabelecer uma equivalência entre as duas quantidades. Para o sistema 1D a condutância foi obtida pelo método de matriz transferência. Entretanto, para o DNA a condutância se calcula usando o método recursivo das funções de Green, pois o método de matriz transferência para cadeias duplas apresenta instabilidades numéricas. O resultado obtido sugere um novo critério para analisar a extensão da função de onda em sistemas mesoscópicos dentro do regime difusivo de transporte como uma informação complementar para o comprimento de localização.

ABSTRACT

In this work we discuss and compare different definitions for localization of electronic states in quase-one-dimensional systems: the 1-D case of polianilines chains and DNA-like molecules. In order to establish ranges of equivalence, the localization length from both, the conductance and participation ratio, is computed. For the 1-D case the conductance is obtained by mean of the transfer matrix method, while the conductance for DNA-like double strands are calculated by mean of the recursive Green's function method since the transfer matrix method shows numerical instabilities. The final results suggest also criteria to infer the extension of wave function in mesoscopic systems within the diffusive transport regime as a complementary information to the localization length.

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO	1
1.1. Resultados Experimentais	2
1.2. Discussões Teóricas	4
2. GENERALIDADES	6
2.1. Estrutura eletrônica do DNA	6
2.2. Modelo Tight-Binding para o <i>DNA</i> como uma cadeia dupla	8
2.3. Localização eletrônica em sistemas desordenados	10
2.3.1. Comportamento assintótico da função de onda	12
2.3.2. Comprimento de localização	12
2.3.3. Razão de participação	13
3. LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA EM SISTEMAS QUASE-1D: MÉTO-	

DO DE MATRIZ TRANSFERÊNCIA (MMT)	15
3.1. A liga binária repulsiva: MMT caso 1D	16
3.1.1. Resultados: l_c vs RP	18
3.2. DNA como cadeia dupla: instabilidade do MMT	21
3.2.1. Matriz S de espalhamento para uma cadeia dupla	24
4. LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA NO DNA: MÉTODO RECURSIVO DAS FUNÇÕES DE GREEN	28
4.1. Generalidades das funções de Green	29
4.1.1. Função de Green do DNA	30
4.1.2. Função de Green dos contatos	31
4.2. Relação entre as funções de Green e a matriz \hat{S}	32
4.3. Método Recursivo de Funções de Green (MRFG)	34
4.4. Família G^L de funções de Green	35
4.5. Família G^R de funções de Green	36
4.6. Família G de funções de Green do sistema	38
4.7. Localização dos estados eletrônicos no DNA modelado como uma dupla cadeia	38

CONCLUSÃO	47
APÊNDICE - A	
MÉTODO RECURSIVO DAS FUNÇÕES DE GREEN	49
A-1. Família G^L das funções de Green	50
A-2. Família G^R das funções de Green	51
A-3. Família G das funções de Green do sistema	52
REFERÊNCIAS	52

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1. Exemplo de Bio-moléculas.	2
2.1. Estrutura química do DNA com as quatro bases Adenina(A), Tiamina(T), Citosina(C), Guanina(G) e o backbone. O backbone é feito dos fosfatos e os açúcares nos extremos das bases.	7
2.2. Representação de uma cadeia dupla de <i>DNA</i> com emparelhamento de base.	8
2.3. Partícula clássica num potencial aleatório 1D. Para $E_1 < E_0$ a partícula está confinada num intervalo finito. Para $E_2 > E_0$ a partícula pode-se movimentar por todo o espaço.	11
2.4. Esquema de um sistema multi-canal.	13
3.1. l_c vs RP como função da energia para uma liga binária, (a) com correlação e $P_B = 0.25$, (b) sem correlação e $P_B = 0.20$. A concentração das duas ligas é $N_B \approx 0.19$	19
3.2. NP em função do comprimento de uma liga binária com correlação.	20
3.3. Cadeia dupla de DNA conectada em ambos extremos a contatos.	22

3.4. Instabilidades do MTM. (a) contorno de auto-valores $ \lambda $ em função da energia de cada matriz de transferência para uma cadeia dupla de DNA com $N_L = 500$. (b) contorno da relação de continuidade (3.20b) em função da energia e o comprimento N_L do DNA, mostra a instabilidade do método. A faixa preta mostra a região de overflow numérico.	27
4.1. Exemplo de Rede 2D com $M \times N_L$ sítios igualmente espaçados nas duas direções. .	30
4.2. Esquema de discretização. Nesse exemplo particular, o número de cadeias é $M=3$. .	33
4.3. Simplificação do sistema discreto, cada sítio final representa uma cadeia transversal. No exemplo particular do DNA um par de base.	35
4.4. Representação geral do MRFG.	37
4.5. Comprimento de localização em função da energia para uma única e dupla cadeia de DNA.	39
4.6. Função de onda para estados de uma dupla cadeia de DNA com diferentes comprimentos de localização. (a) Estado com energia $E \approx 10\text{eV}$ e $l_c \approx 15$ pb. (b) Estado com energia $E \approx 10,6\text{eV}$ e $l_c \approx 70$ pb.	41
4.7. Comprimento de localização, (a), e numero de participação, (b), na energia $E \approx 10,6\text{eV}$ para uma dupla cadeia de DNA em função do comprimento em unidades de pares de base.	42
4.8. Comparação entre o comprimento de localização e o número de participação em função da energia para uma dupla cadeia de DNA de diferentes comprimentos: (a) 500 pb e 2000 pb.	43

4.9. Condutância em energias selecionadas em função do comprimento da cadeia dupla.

(a) DNA real, (b) DNA falso com hopping inter cadeia maior, $V'/V = 3/2$ 45

ÍNDICE DE TABELAS

2.1. Energias aproximadas dos sítios das bases e parâmetros intra e inter cadeia, respectivamente.	6
2.2. Sítios associados às bases do DNA segundo o número aleatório gerado numericamente.	9
3.1. Energias e hopping usados para uma liga binária.	16

INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

O desenvolvimento de técnicas de fabricação na escala nano-métrica estimulou o avanço no campo experimental e teórico do transporte eletrônico em sistemas onde as dimensões dos dispositivos são da ordem do comprimento de onda de Fermi do elétron. Esses sistemas são chamados de sistemas *Mesoscópicos* [1]. A possibilidade de fabricação desses dispositivos trouxe consigo uma explosão de estudos experimentais, nos quais a natureza da função de onda do elétron tem um papel muito importante. Por outro lado, a miniaturização desses dispositivos impõe limites na hora da sua fabricação. Um destes limites, e o maior, é a famosa *silicon wall* que impede a construção de dispositivos abaixo de 50nm de espessura. Essa e outras desvantagens do silício levou a que novas áreas na eletrônica passassem a ser exploradas. Um exemplo delas é a *eletrônica molecular* [3, 5]. A eletrônica molecular é considerada uma área inter-disciplinar baseada principalmente no uso de moléculas isoladas ou de grupos de moléculas para desempenhar as mesmas tarefas dos dispositivos de silício [6, 7]. Alguns dos candidatos a dispositivos moleculares são: polímeros orgânicos [6, 8], nano-tubos de carbono, fulerenos[9, 10], e bio-moléculas [11].

Na figura 1.1 vemos alguns exemplos de bio-moléculas. Entre elas, o DNA encontra-se

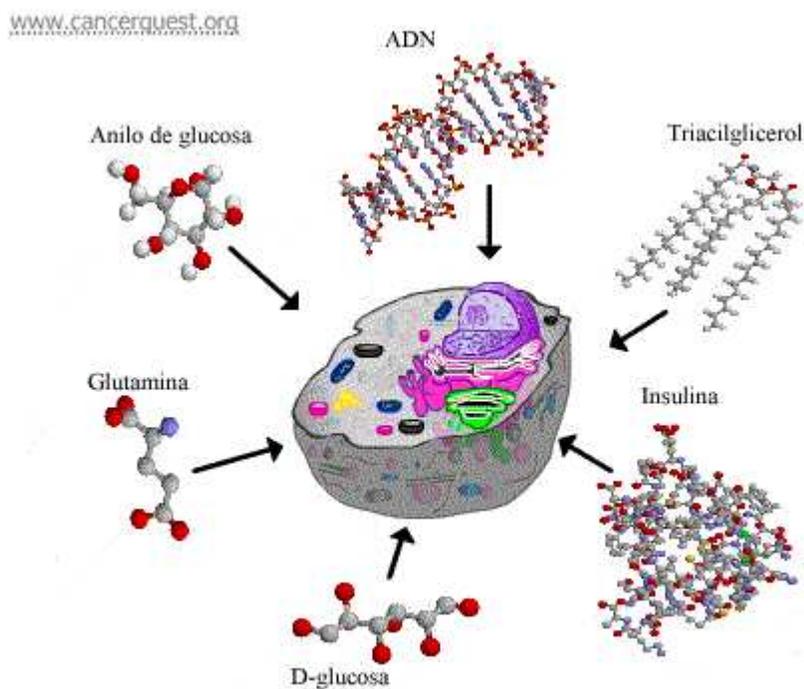


Figura 1.1: Exemplo de Bio-moléculas.

em uma posição privilegiada. Suas duas principais propriedades, auto-reconhecimento e auto-arranjo, devidas a sua função de portador do código genético, fazem dela uma molécula especialmente atrativa para aplicações na eletrônica molecular [12, 13]. Como veremos em breve, o recente interesse de uma possível aplicação do DNA na eletrônica molecular tem motivado uma incrível quantidade de estudos tanto do ponto de vista experimental como teórico, sem chegar ainda a um consenso sobre as propriedades eletrônicas de tão complexo sistema.

1.1 Resultados Experimentais

Na década de 90, muitos dos experimentos pioneiros que estudaram as propriedades eletrônicas do DNA reportaram que o DNA podia ter mais de um possível comporta-

mento: isolante [11], condutor [16], semi-condutor [15], etc. Essas contradições mostram que as propriedades do DNA podem ser sensíveis a possíveis fatores intrínsecos (emparelhamento de base, seqüência dos pares de base, etc) e extrínsecos (contatos metal-molécula, meios aquosos, etc), já que cada um dos experimentos foram feitos de maneira diferente.

A primeira tentativa, de determinar as propriedades eletrônicas no DNA foi feita em 1998 por Braun *et al.* [11]. A experiência consistia principalmente em medir curvas $I - V$ em fios de prata. Para formar tais fios, uma fita de DNA foi conectada a dois eletrodos metálicos em cada um de seus extremos. Logo, um substrato de prata foi depositado formando fios de prata com uma coluna vertebral de DNA. Antes de medir as curvas características $I - V$ dos fios, se mediram as curvas respectivas ao DNA isolado entre os dois eletrodos encontrando que não havia corrente passando pelo DNA. Dessa forma foi reportado que o DNA podia ter um comportamento de material isolante. Um ano mais tarde, Fink e Schönenberger [16] reportaram que o DNA podia ter propriedades de condutor. De acordo às curvas $I - V$ de seu experimento, determinaram a resistência do DNA encontrando que era $2.5M\Omega$ na região linear das curvas. Em um outro experimento publicado no ano 2000, Porath *et al.* [15] concluíram que fitas homogêneas de DNA poly(dG)-poly(dC) inferiores a 30 pares de base podiam ter transporte eletrônico. As curvas $I - V$ desta experiência mostraram um gap, sugerindo que o DNA tinha comportamento semi-condutor. Com o passar dos anos, outros experimentos foram levados a cabo, mas reportaram medidas contraditórias [18, 14, 19], tanto que as propriedades reais do DNA são ainda assunto de debate.

1.2 Discussões Teóricas

Desde o ponto de vista teórico, a complexidade da molécula do DNA tem sido tratada em diferentes formas [4]: cálculos de primeiros princípios para uma seqüência de poucos pares de base e modelos heurísticos para seqüências maiores no intervalo de macro-moléculas. Para investigar as propriedades eletrônicas na escala mesoscópica, é muito útil o modelo de cadeia dupla com sítios efetivos simulando os nucleotídeos [28]. Esse modelo já foi implementado em vários trabalhos [29, 30, 31] para o estudo das propriedades de localização dos estados eletrônicos. Entre esses, o trabalho feito por Caetano e Schulz [29] chamou a atenção. Eles encontraram que o emparelhamento das bases no DNA provoca um aumento no comprimento de localização que leva a que estados eletrônicos tenham uma extensão da função de onda comparável com o comprimento do sistema. Tais estados tem sido chamados de efetivamente delocalizados. Por outro lado, essa afirmação trouxe consigo críticas por parte de outros grupos que asseguram que para o modelo considerado não pode haver estados delocalizados, já que o comprimento de localização é sempre finito, não existindo estados verdadeiramente delocalizados [30, 31].

A expressão “efetivamente delocalizado” tem sido muito utilizada em diferentes contextos que vão desde a extensão de carga em cadeias de polímeros [33] até transporte em sistemas finitos que apresentam efeito Hall quântico [34]. Nessa última situação, uma delocalização efetiva é definida no sentido exato que trataremos no presente trabalho: *em um sistema finito os estados com um comprimento de localização maior que o tamanho L do sistema são efetivamente delocalizados* [34].

O uso de efetivamente delocalizado no presente cenário é motivado pelo fato da possível eletrônica baseada no DNA que se dá em dimensões mesoscópicas e não macroscópicas. Assim, o tamanho do sistema passa a ter uma importância maior no problema e se

lembrarmos os regimes do transporte em sistemas mesoscópicos, vemos que o comprimento de localização e o tamanho do sistema são comparados diretamente dentro de dois regimes: o regime localizado $L \gg l_c$ e o regime difusivo $L \ll l_c$. As Cadeias duplas de DNA oferecem um estágio entre esse dois regimes, que está relacionado com as extensões das funções de onda maiores que o comprimento de localização, sugerindo uma definição menos restritiva de delocalização efetiva, na escala $L \approx l_c$. Em base a essa definição podemos dizer que no limite termodinâmico esses estados não são delocalizados completamente, como indicado anteriormente por outros grupos [30, 31].

Paralelamente, tem-se discutido qual quantidade pode ser uma medida prática adequada de localização: o numero de Thouless [20], a estatística espectral [21], o inverso da razão de participação (e a razão de participação) [22], os expoentes de Lyapunov e o comprimento de localização [23] e a média geométrica da densidade de estados [24, 26]. Nesta dissertação nos centraremos na comparação entre duas definições de localização, a razão de participação [20] que mede o espaço onde a função de onda é diferente de zero, e o comprimento de localização obtido da condutância [23], que é o comprimento da queda exponencial da função de onda. Ambas definições serão consideradas na situação descrita acima, para $L \approx l_c$ no regime de localização efetiva. Dependendo dos resultados dessa comparação poderia-se sugerir que para sistemas finitos a extensão da função de onda (em geral diferente do comprimento de localização[27]) pode ser tão importante como o comprimento de localização na caracterização das propriedades eletrônicas de sistemas mesoscópicos.

GENERALIDADES

2.1 Estrutura eletrônica do DNA

O DNA é uma macro-molécula constituída de duas bases formadas por pares AT(TA) ou CG(GC) que estão acopladas por pontes de hidrogênio e a estrutura da dupla hélice é mantida pela espinha dorsal de açúcares e fosfatos (ou back-bone), figura 2.1. Os cálculos *ab initio* podem, em princípio, descrever as propriedades eletrônicas e estruturais do DNA, mas a enorme complexidade da molécula e as diversas interações presentes excluem o DNA de um tratamento completamente realístico. Quando as interações com os meios de hidratação ou meios aquosos, junto com os modos vibracionais são considerados a situação é praticamente intratável.

Energias Eletrônicas (eV)					
ε_A	ε_T	ε_C	ε_G	V	V'
8.24	9.14	8.87	7.75	1.0	0.5

Tabela 2.1: Energias aproximadas dos sítios das bases e parâmetros intra e inter cadeia, respectivamente.

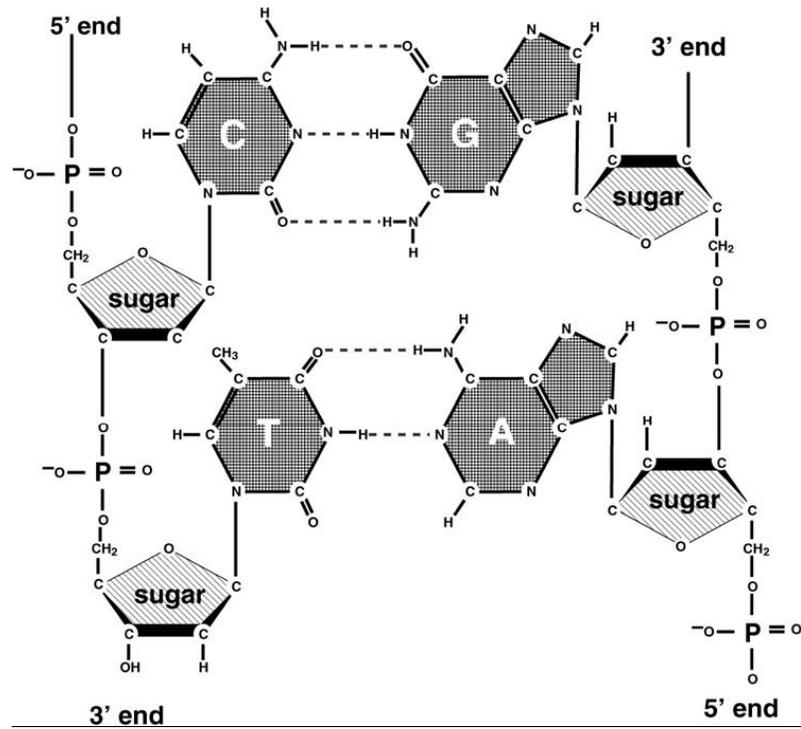


Figura 2.1: Estrutura química do DNA com as quatro bases Adenina(A), Tiamina(T), Citosina(C), Guanina(G) e o backbone. O backbone é feito dos fosfatos e os açúcares nos extremos das bases.

Numa aproximação à realidade, a estrutura eletrônica do *DNA*, como uma cadeia dupla, leva em conta três diferentes aportes: das bases nitrogenadas, do sistema backbone, e do meio onde ele for depositado. As energias finais obtidas, nesta aproximação, podem-se arranjar hierarquicamente começando pelos valores maiores relacionados com as energias dos sítios que conformam as bases nitrogenadas e o grupo açúcar-fosfato ($\epsilon_i \sim 8 - 12eV$) [35, 36] passando pelo valor de energia correspondente às pontes de hidrogênio entre sítios de uma mesma base ($V' \sim 0,5eV$) [35] e a ligação entre os sítios das base nitrogenadas ($V \sim 1eV$) [36].

Por outro lado as energias aceitas e bem conhecidas na literatura, mostram-se na tabela 2.1. Este grupo de parâmetros foi usado em diversos modelos de DNA e representa uma parametrização qualitativa que obedece a condição prevista de $V' < V$.

2.2 Modelo Tight-Binding para o *DNA* como uma cadeia dupla

Na Ref.[37] Watson e Crick mostraram que o emparelhamento das bases nitrogenadas como mostra a figura 2.1, devido às propriedades estruturais delas, é uma característica, tanto de moléculas naturais, como de cadeias sintéticas. Isso quer dizer que as cadeias são complementares entre si e que existe uma correlação entre elas. A regra que as correlaciona é: Se em uma das cadeias houver uma molécula de Citosina, na outra cadeia, emparelhando com a Citosina, há uma Guanina, enquanto se em uma cadeia houver uma Adenina, na outra há uma Timina.

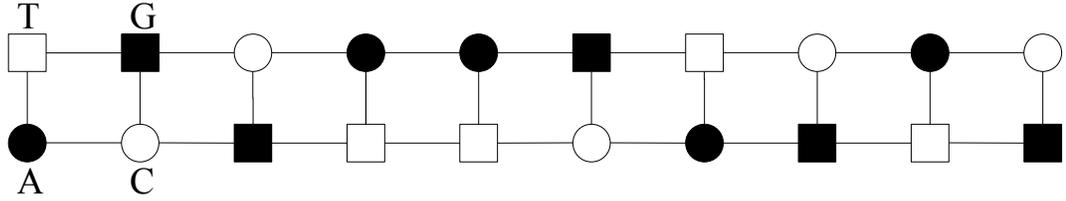


Figura 2.2: Representação de uma cadeia dupla de *DNA* com emparelhamento de base.

O modelo que nós utilizaremos é do tipo *tight-binding* de sítios efetivos com interação de primeiros vizinhos com *hopping* intra e inter cadeias, que descreve uma cadeia dupla com N_L pares de base sem correlação ao longo do DNA ilustrada na figura 2.2, mas consideramos a correlação imposta pelo emparelhamento de base. O Hamiltoniano nesta aproximação pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{i=1}^{N_L} \sum_{j=1}^2 (\varepsilon_{i,j} |i, j\rangle \langle i, j| + V |i, j\rangle \langle i+1, j| + V |i, j\rangle \langle i-1, j| \\
 + V' |i, j\rangle \langle i, j+1| + V' |i, j\rangle \langle i, j-1|).
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

O primeiro termo, $\varepsilon_{i,j}$, da equação (2.1) é o termo diagonal que representa as energias dos sítios, (i, j) , da base. O segundo e terceiro termos são os *hopping* de interação

entre sítios de uma mesma cadeia (*hopping* intra cadeia) e os dois últimos termos são os *hoppings* de interação entre os sítios de uma mesma base (*hopping* inter cadeia). Neste modelo não levamos em conta algumas características do DNA como o grupo açúcar-fosfato que forma o back-bone do DNA, e a torção da dupla hélice. Assim, nosso

Ordem das Cadeias			
0-25	0.25-0.50	0.50-0.75	0.75-1
A	T	G	C

Tabela 2.2: Sítios associados às bases do DNA segundo o número aleatório gerado numericamente.

modelo de DNA é constituído por duas cadeias paralelas. Na primeira cadeia cada sítio é associado aleatoriamente a uma base (A,T,C,G). Para isso numericamente geramos uma sequência de números entre 0 e 1, e os sítios são associados às bases segundo a tabela 3.1. Por exemplo, Se o número estiver entre 0 e 0.25, o sítio é associado à base A, e assim sucessivamente.

Esse procedimento assegura que os quatro nucleotídeos tenham a mesma concentração e que a primeira cadeia seja totalmente aleatória e sem correlação. Conseqüentemente, a segunda cadeia é construída segundo a primeira, ou seja, a ordem dos sítios da segunda cadeia deve obedecer o emparelhamento de bases, o que faz que a segunda cadeia seja também totalmente aleatória e sem nenhuma correlação. O resultado duas cadeias unidimensionais acopladas e completamente aleatórias, nas quais o emparelhamento é a única correlação.

2.3 Localização eletrônica em sistemas desordenados

A teoria das propriedades eletrônicas de sistemas desordenados avançou consideravelmente nas últimas décadas. O problema de localização de estados quânticos num meio desordenado é um dos exemplos que podem ser considerados como amostra desse avanço. O fenômeno de localização é uma propriedade de sistemas quânticos desordenados e manifesta-se, principalmente experimentalmente em propriedades de transporte de sistemas da matéria condensada. A crença comum é que a função de onda de uma partícula num sistema quântico desordenado à temperatura do zero absoluto é exponencialmente localizada em sistemas unidimensionais (limiares de mobilidade só existem em sistemas tridimensionais). Mais precisamente, sua amplitude decai exponencialmente num espaço finito menor que o sistema. Isto é compreensível se a desordem fore suficientemente forte ou se a densidade de estados fore suficientemente pequena em algumas regiões de energia. No entanto, para o caso contrário de sistemas quânticos com pouca desordem ou regiões de energia onde a densidade de estados é maior, as funções de onda estendem-se através do sistema com suas amplitudes variando aleatoriamente em todo o espaço. Fisicamente, a desordem pode-se imaginar ou associar com a presença de impurezas, vacâncias, ou deslocções em algum parte do cristal. As partículas, cujas funções de onda são exponencialmente localizadas ocupam regiões finitas de espaço e não podem contribuir ao transporte em $T = 0K$, quando os outros graus de liberdade são insignificantes. Não é, entretanto, o caso das partículas com estados estendidos. Elas podem contribuir ao transporte, já que suas funções de onda não tem um decaimento exponencial e podem escapar para o infinito. Como consequência, se há só estados localizados perto do nível de energia de Fermi o sistema será um isolante. Por outro lado, quando o nível de energia de Fermi fica perto da região dos estados estendidos, o sistema será um condutor. Falta lembrar que o fenômeno de localização é um entre os ingredientes que são estudados para compreender melhor a existência desses sistemas,

isolantes e condutores.

Para entender direito o que é o fenômeno de localização em sistemas quânticos desordenados é instrutivo considerar primeiro o caso de uma partícula clássica movimentando-se por um potencial 1D aleatório, figura 2.3. Vamos supor que o maior valor do potencial é E_0 . Se a energia total E é menor que E_0 a partícula vai estar confinada num intervalo finito de espaço dentro de um dos poços do potencial. Entretanto, se E fosse maior que E_0 então ela poderia-se movimentar por todo o espaço sem nenhuma restrição.

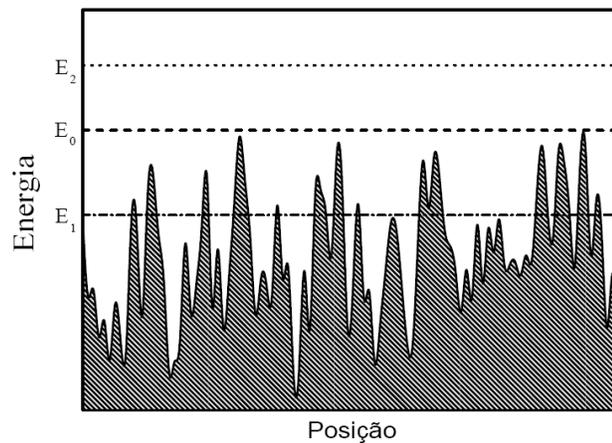


Figura 2.3: Partícula clássica num potencial aleatório 1D. Para $E_1 < E_0$ a partícula está confinada num intervalo finito. Para $E_2 > E_0$ a partícula pode-se movimentar por todo o espaço.

Para o caso duma partícula quântica, distinguir o caráter dos estados é um pouco mais complicado. De um lado temos as barreiras de potencial que não podem confinar a partícula numa região, devido a que elas podem ter tunelamento, o qual pode levar a que partículas clássicas, que são localizadas, sejam completamente delocalizadas. E do outro lado, para $E > E_0$ sucessivos espalhamentos pelas flutuações do potencial podem provocar interferência destrutiva de ondas, de forma que um estado classicamente delocalizado ou estendido duma partícula seja localizado. Além disso existe uma competição entre o tunelamento e a interferência que determina definitivamente se um estado é ou não localizado.

2.3.1. Comportamento assintótico da função de onda

O comportamento assintótico de uma função de onda localizada é comumente descrito pelo comprimento do decaimento exponencial, l_c , da função que modula a função de onda [38]:

$$\Psi(r) = f(r) \exp\left(-\frac{r}{l_c}\right) \quad (2.2)$$

na qual $f(r)$ varia aleatoriamente e $l_c \rightarrow \infty$ corresponde a um estado delocalizado. Essa definição não é muito útil, já que sua aplicação requereria o cálculo de cada auto-estado. É melhor definir o comprimento de localização a partir das propriedades de transporte.

2.3.2. Comprimento de localização

Antes de dar uma definição do comprimento de localização (l_c) definiremos a condutância de Landauer [1, 2] a qual descreve o transporte em sistemas multi-canaís:

$$g = \frac{2e^2}{h} \text{Tr}(\hat{t}\hat{t}^\dagger) \quad (2.3)$$

Aqui \hat{t} é a matriz de transmissão do sistema de N -canaís:

$$\hat{t} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots & t_{1N} \\ t_{21} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ t_{N1} & t_{N2} & \cdots & t_{NN} \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Um sistema multi-canal pode ser, por exemplo, aquele mostrado na figura 2.4 com N canais na vertical e de comprimento N_L na horizontal. Então para uma onda plana que incide pelo canal j no extremo esquerdo do sistema, e sai pelo canal i no extremo direito, corresponde a uma probabilidade de transmissão $|t_{ij}|^2$.

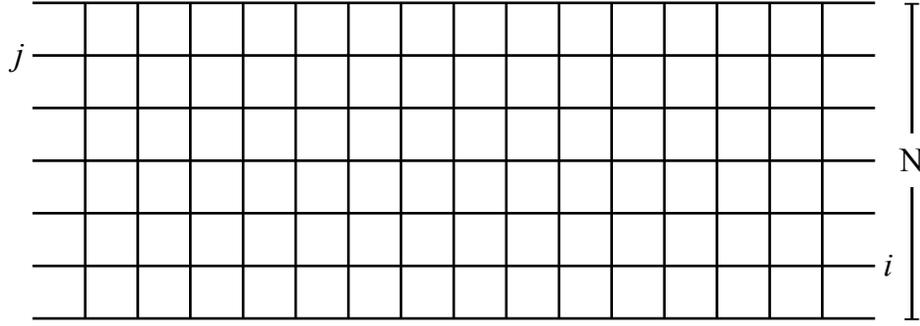


Figura 2.4: Esquema de um sistema multi-canal.

O comprimento de localização dos sistemas multi-canais é obtido do decaimento exponencial da condutância (2.3). E o cálculo dela se baseará nos teoremas de Oseledec [39] e de Tutubalin [40], empregados por Johnston e Kunz [23] para demonstrar que os coeficientes de Lyapunov (γ) estão relacionados com o inverso l_c segundo:

$$\gamma(E) = l_c^{-1}(E) = \lim_{N_L \rightarrow \infty} \frac{1}{2N_L} \ln \text{Tr}(\hat{t}\hat{t}^\dagger) \quad (2.5)$$

Vemos que para achar l_c é preciso primeiro calcular a matriz de transmissão \hat{t} , e é aí onde reside o problema. Por enquanto nos limitaremos só a dizer que para calcular \hat{t} pode-se usar um dos dois métodos mais conhecido na literatura, o método de matriz transferência ou o método recursivo das funções de Green (dos quais falaremos nos capítulos seguintes), e continuar com a outra definição de localização que usaremos no presente trabalho.

2.3.3. Razão de participação

O grau de localização da função de onda também pode ser medido pela grandeza chamada Razão de Participação que, na aproximação *tight-binding*, é definida como [22]:

$$RP^{-1} = N_L \sum_{i=1}^{N_L} |a_i|^4, \quad \sum_{i=1}^{N_L} |a_i|^2 = 1 \quad (2.6)$$

onde a_i é a amplitude da função de onda no i -ésimo sítio e N_L é o número de sítios do sistema. Vejamos como é comportamento da RP para entender melhor seu significado. Se a função de onda for completamente localizada, ela seria zero em todos os sítios exceto em um único sítio no qual vale um. Assim a RP vale $\frac{1}{N_L}$ e quando o sistema é muito grande, no limite $N_L \rightarrow \infty$, temos $RP = 0$. Para o caso contrario, em que a função de onda é completamente delocalizada, seu valor em cada um dos sítios é $\frac{1}{\sqrt{N_L}}$. Nesse caso a RP é igual a 1. Para um sistema finito unidimensional e ordenado o máximo valor que pode tomar a RP é $\frac{2}{3}$ [20].

LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA EM SISTEMAS QUASE-1D: MÉTODO DE MATRIZ TRANSFERÊNCIA (MMT)

No presente capítulo desejamos estudar as propriedades de transporte de cadeias desordenadas finitas quase-1D. O objetivo é comparar os resultados das duas definições de localização, (2.5) e (2.6), mencionadas no capítulo imediatamente anterior. Na primeira delas, a matriz \hat{t} de transmissão é achada usando o MMT. Na segunda, a RP é calculada diagonalizando o Hamiltoniano, na aproximação *tight-binding*. Como exemplo, o primeiro modelo de desordem a ser estudado será a liga binária repulsiva [41], descrita abaixo. O DNA, como cadeia dupla, será nosso seguinte objeto de estudo usando o MMT. O primeiro exemplo é estritamente 1D, enquanto a cadeia dupla é o que chamamos de sistema quase-1D.

3.1 A liga binária repulsiva: MMT caso 1D

O modelo da liga binária repulsiva foi sugerido por Dunlap, Wu, and Phillips [42] e foi usado, por exemplo, para analisar o mecanismo de transporte em polianilinas [43]. Uma liga binária onde a interação entre dois sítios de uma das espécies não se dá, é considerada como repulsiva. Em outras palavras, numa cadeia de sítios A e B , só as interações $A - A$ e $A - B$ de primeiros vizinhos são permitidas e as interações $B - B$ são proibidas. Isto pode-se ver como uma correlação de curto alcance que leva a estados delocalizados numa cadeia desordenada, sempre que o hopping entre A e B seja diferente do hopping entre sítios A . Portanto, os sítios B devem-se comportar como impurezas numa cadeia tipo A para apresentar ressonâncias na probabilidade de transmissão [41]. O método para calcular a probabilidade de transmissão deste sistema começa com o Hamiltoniano,

$$H = \sum_j (\varepsilon_j |j\rangle \langle j| + V_{j,j+1} |j\rangle \langle j+1| + V_{j+1,j} |j+1\rangle \langle j|) \quad (3.1)$$

considerando só um orbital S por sítio. ε_j e $V_{j,j\pm 1}$ são as energias e hopping dos sítios atômicos; neste exemplo, foram tomadas de trabalhos prévios [41, 43] e são:

Energias e hopping (eV)				
ε_a	ε_b	V_{ab}	V_{aa}	V_{bb}
0.3	-0.3	-0.3	-0.8	-0.5

Tabela 3.1: Energias e hopping usados para uma liga binária.

Os parâmetros ε_a e ε_b correspondem às energias dos sítios tipo A e B respectivamente. V_{ii} é o hopping entre sítios tipo i , entretanto, V_{ab} é o hopping entre sítios $A - B$. Uma vez os parâmetros tight-binding sejam definidos, a cadeia será caracterizada pelo grau de desordem e a probabilidade P_B de que o próximo sítio na cadeia seja tipo B numa

dada configuração. A desordem será introduzida considerando a média de muitas configurações onde os sítios tipo A e B são designados aleatoriamente. Se um sítio é tipo B então o seguinte sítio deve ser necessariamente tipo A , numa cadeia correlacionada. Caso contrario, em que o sítio seguinte seja tipo B a cadeia é não correlacionada e a interação $B - B$ é permitida. Para os resultados apresentados, o número de cadeias consideradas para a média foi de 250.

Em geral, o Hamiltoniano dado por (3.1) pode ser reescrever da forma,

$$\begin{pmatrix} c_{n+1} \\ c_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E-\varepsilon_n}{V_{n,n+1}} & -\frac{V_{n,n-1}}{V_{n,n+1}} \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_n \\ c_{n-1} \end{pmatrix} \quad (3.2a)$$

$$\begin{pmatrix} c_{n+1} \\ c_n \end{pmatrix} = P_n \begin{pmatrix} c_n \\ c_{n-1} \end{pmatrix} \quad (3.2b)$$

onde c_n é amplitude de onda do sítio n e P_n é matriz de transferência *local* que conecta as amplitudes dos sítios $c_n, c_{n\pm 1}$. Consideremos agora que nossa cadeia contem N sítios e que pode estar conectada em ambos extremos a contatos semi-infinitos não desordenados, então a matriz de transferência total que conecta os dois extremos, da esquerda à direita da cadeia é,

$$\begin{pmatrix} c_{N+2} \\ c_{N+1} \end{pmatrix} = P_{N+1} P_N \cdots P_1 P_0 \begin{pmatrix} c_0 \\ c_{-1} \end{pmatrix} = \underline{P} \begin{pmatrix} c_0 \\ c_{-1} \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Para calcular o coeficiente de transmissão e reflexão através da cadeia, escrevemos as amplitudes dos sítios dos contatos, do lado esquerdo como $c_n = e^{ikn} + r e^{ikn}$ e do lado direito do como, $c_n = t e^{ikn}$. Substituindo em (3.3), encontramos que os coeficientes de reflexão e transmissão são, respectivamente [44],

$$r = -\frac{\alpha^T \Gamma \underline{P} \alpha}{\alpha^T \Gamma \underline{P} \alpha^*} \quad e \quad t = \frac{e^{-iNk} 2i \sin k}{\alpha^T \Gamma \underline{P} \alpha^*} \quad (3.4)$$

os quais estão em termos de \underline{P} , da matriz $\Gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ e do vetor $\alpha = \begin{pmatrix} e^{ik} \\ 1 \end{pmatrix}$. Esse resultado é geral e pode-se utilizar para qualquer classe de sistema ou cadeia.

Por outro lado, uma vez seja calculado o coeficiente de transmissão, a probabilidade de transmissão pode-se achar sendo $\tau = tt^*$. E para o caso estritamente 1D, o comprimento de localização se obtém da probabilidade de transmissão, definido como [45]:

$$l_c = -\frac{2N}{\ln[\tau(E)]}. \quad (3.5)$$

Antes de seguir com alguns resultados, merece ser mencionada a relação entre a probabilidade P_B e a concentração N_B de átomos tipo B na cadeia. Para cadeias com a desordem não correlacionada P_B é igual a N_B em média, mas quando há correlação essas duas quantidades são diferentes. O limite superior de P_B é 1, e incluindo a correlação, para o caso de uma cadeia ordenada, a concentração é, $N_B = N_A = 0.5$. Para $P_B \ll 1$, recuperamos o limite $P_B \approx N_B$. Entretanto, para valores intermédios de P_B , a concentração N_B vai ser sempre menor que o valor dado para P_B , quando a correlação está sendo considerada. No que segue, compararemos só sistemas correlacionados e não correlacionados com igual concentração N_B .

3.1.1. Resultados: l_c vs RP

Na Ref. [41] um estudo detalhado da liga binária foi feito. Aqui nos concentraremos mais em comparar a RP com alguns dos comprimentos de localização apresentados em [41] e que nós recalculamos pelo método mencionado na seção anterior. Para nosso exemplo, consideraremos uma liga binária com 250 átomos e probabilidade $P_B = 0.25$ para uma liga com correlação, e $P_B = 0.20$ para uma sem correlação, de modo que as concentrações das duas ligas sejam comparáveis. Na Ref. [41] foi encontrado que nas ligas com correlação há uma energia, perto de $-0,398\text{eV}$, onde a probabilidade de transmissão atinge o valor de 1 independentemente do valor de P_B e a concentração N_B , pois para essa energia se apresentam estados delocalizados devido a uma ressonância. Para as ligas sem correlação, nessa mesma energia, os estados passam a ser localizados já que

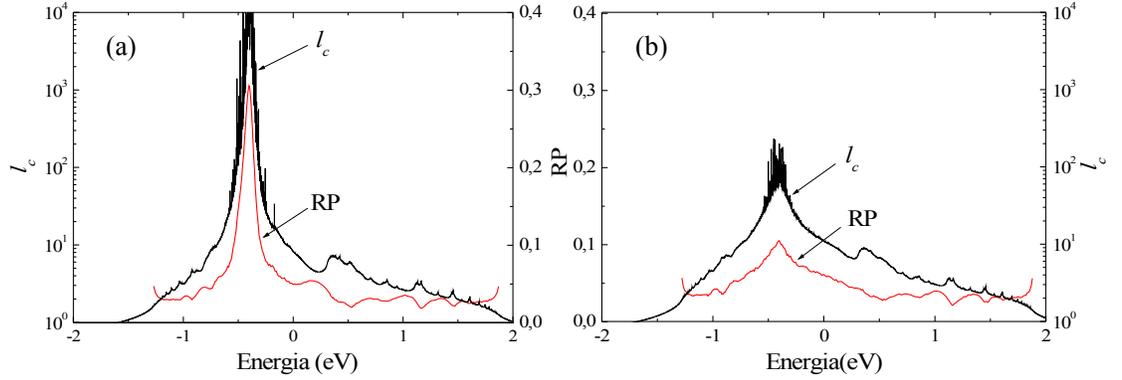


Figura 3.1: l_c vs RP como função da energia para uma liga binária, (a) com correlação e $P_B = 0.25$, (b) sem correlação e $P_B = 0.20$. A concentração das duas ligas é $N_B \approx 0.19$.

a probabilidade de transmissão deixa de ser 1. Esses resultados podem ser observados nas curvas de l_c vs RP , na figura 3.1.

Vemos que as curvas de l_c e RP , na figura 3.1, tem um comportamento qualitativo equivalente. Como era esperado a RP apresenta um valor máximo para uma energia aproximada de $-0,398\text{eV}$ nos dois casos. Esse valor é maior para o caso da liga com correlação, indicando que os estados nessa região de energia são delocalizados e localizados para o caso da liga sem correlação que tem um valor menor para a RP . Em outras palavras, apesar que l_c e RP serem calculados por dois métodos e definições diferentes, seus comportamentos individuais nos levam à mesma conclusão nesse exemplo. Esse mesmo comportamento da RP é apresentado por ligas mais compridas com máximos ou picos mais pronunciados mas com uma característica em comum: o valor da RP para a energia mencionada anteriormente é o mesmo independentemente do comprimento da liga. Isto pode-se observar melhor em um gráfico de *Número de Participação (NP)* versus o comprimento da liga ou cadeia para uma energia em particular. O NP define-se como a RP multiplicada pelo comprimento da liga, ou seja $NP = N \times RP \propto N^{D_2}$ [25] onde D_2 é uma função que depende de N . Para estados localizados $D_2 = 0$, e NP é independente do comprimento N da cadeia. Para estados delocalizados $D_2 = 1$,

e no intervalo $0 < D_2 < 1$ os estados são considerados normalmente como críticos, ou seja, apresentam localização não exponencial. Aqui encontraremos D_2 como função de N , significando estados “efetivamente delocalizados” mas, no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$), só ocupam uma fração finita da cadeia.

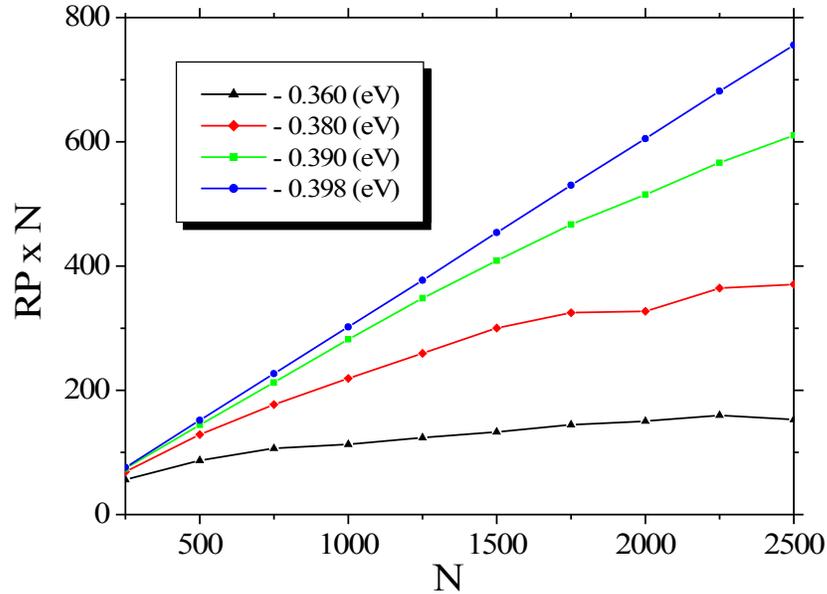


Figura 3.2: NP em função do comprimento de uma liga binária com correlação.

Na figura 3.2 se mostra o NP para quatro diferentes valores de energia. Em ordem decrescente: $-0,360\text{eV}$, $-0,380\text{eV}$, $-0,390\text{eV}$ e $-0,398\text{eV}$. Para os dois primeiros valores, o NP (curvas preta e vermelha) chegam à saturação rapidamente indicando que os estados nesses sistemas são localizados. Os dois últimos resultados são um pouco mais interessantes. A curva verde, correspondente ao valor $-0,390\text{eV}$, no começo tem um crescimento linear indicando a presença de estados delocalizados. Logo apresenta um comportamento diferente do linear, mas também não chega a saturar para os comprimentos analisados, indicando que provavelmente esse estados são efetivamente delocalizados e, portanto, localizados em sistemas mais longos. Para o último valor de energia, curva azul, o NP cresce linearmente e não satura. Esse resultado indica sempre a presença de estados delocalizados, nessa energia, independentemente do comprimento da cadeia.

Finalmente, o sistema estudado nesta seção faz parte de nossa motivação para estudar as mesmas propriedades em sistemas mais complexos e de atual importância no âmbito científico, como é o caso do DNA que envolve toda uma discussão sobre suas propriedades e suas possíveis aplicações na eletrônica molecular.

3.2 DNA como cadeia dupla: instabilidade do MMT

Nosso modelo do DNA pode-se ver como uma cadeia dupla que consiste de duas cadeias paralelas, de N_L sítios ocupados aleatoriamente (separados por um parâmetro de rede $a = 1$ e comprimento $L = N_L a$), conectadas em ambos extremos a contatos ideais semi-infinitos e ordenados, como se apresenta na figura 3.3. O Hamiltoniano dado por (2.1) pode-se reescrever em forma matricial [32],

$$\begin{pmatrix} \varphi_{n+1}^1 + \varphi_{n-1}^1 \\ \varphi_{n+1}^2 + \varphi_{n-1}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{E - \varepsilon_{1n}}{V} & -h \\ -h & \frac{E - \varepsilon_{2n}}{V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_n^1 \\ \varphi_n^2 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

onde φ_m^i é a amplitude da função de onda no sítio m da cadeia $i = 1, 2$ e $h = \frac{V'}{V}$ é o parâmetro que acopla as duas cadeias. As energias ε_{im} são aleatoriamente associadas com os sítios $1 \leq m \leq N_L$ da cadeia i , e $\varepsilon_{im} = \varepsilon_h \neq 0$ nos sítios dos contatos definidos por $m > N_L$ e $m < 1$. A função de onda nos contatos é uma superposição de ondas planas na direção longitudinal e é quantizada na direção transversal pois estamos considerando condiciones de poço infinito nas bordas do contato,

$$\varphi_n^\nu = \sum_{j=1}^2 (A_j e^{ik_j n} + B_j e^{-ik_j n}) \chi_\nu^j \quad (3.7)$$

onde χ_ν^j é a função de onda transversal com $\nu = 1, 2$ e k_j é o vetor de onda associado ao j -ésimo modo. Para desacoplar os modos nos contatos é preciso definir a transformação:

$$\begin{pmatrix} \phi_n^1 \\ \phi_n^2 \end{pmatrix} = \hat{U}_0 \begin{pmatrix} \varphi_n^1 \\ \varphi_n^2 \end{pmatrix}, \quad \hat{U}_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

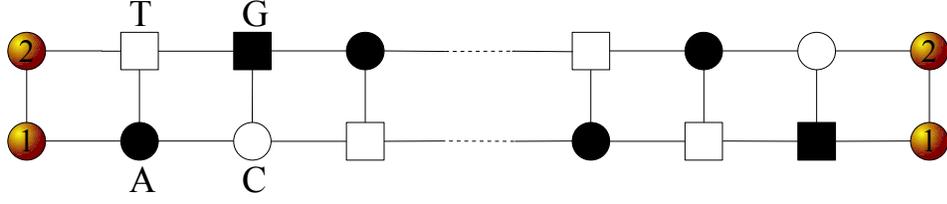


Figura 3.3: Cadeia dupla de DNA conectada em ambos extremos a contatos.

que diagonaliza a matriz do lado direito para os contatos, em (3.6), e leva a

$$\begin{pmatrix} \phi_{n+1}^1 + \phi_{n-1}^1 \\ \phi_{n+1}^2 + \phi_{n-1}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - h - \varepsilon_h & 0 \\ 0 & E + h - \varepsilon_h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_n^1 \\ \phi_n^2 \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

De aqui em adiante, por simplicidade todos os parâmetros estarão em unidades de V , por exemplo $\frac{E}{V} \rightarrow E$, etc. Nesta mesma representação, definidas por (3.8) e (3.9), (3.6) pode-se reescrever da forma,

$$\begin{pmatrix} \phi_{n+1}^1 \\ \phi_n^1 \\ \phi_{n+1}^2 \\ \phi_n^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - h - \mu_n & -1 & \nu_n & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ \nu_n & 0 & E + h - \mu_n & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_n^1 \\ \phi_{n-1}^1 \\ \phi_n^2 \\ \phi_{n-1}^2 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

A matriz obtida 4×4 do lado direito a definiremos como \tilde{X}_{0n} e os novos parâmetros μ_n e ν_n são,

$$\mu_n = \frac{1}{2}(\varepsilon_{1n} + \varepsilon_{2n}) \quad e \quad \nu_n = \frac{1}{2}(\varepsilon_{1n} - \varepsilon_{2n}). \quad (3.11)$$

O estudo da desordem em termos dos coeficiente de reflexão e transmissão de ondas planas requer que a matriz de transferência entre pares de bases dos contatos seja diagonal. Para tal objetivo vamos supor que,

$$\tilde{X}_{00} \begin{pmatrix} \phi_n^1 \\ \phi_{n-1}^1 \\ \phi_n^2 \\ \phi_{n-1}^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{\pm ik_1} \phi_n^1 \\ e^{\pm ik_1} \phi_{n-1}^1 \\ e^{\pm ik_2} \phi_n^2 \\ e^{\pm ik_2} \phi_{n-1}^2 \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

onde \tilde{X}_{00} é a matriz de transferência dos contatos dada por (3.10). Os vetores de onda k_j estão em função da energia E que por sua vez é solução do problema de auto-valores de (3.12) encontrando-se que a relação de dispersão da energia dos contatos é:

$$E = \varepsilon_h + h + 2 \cos k_1, \quad (3.13a)$$

$$E = \varepsilon_h - h + 2 \cos k_2. \quad (3.13b)$$

O vetor de onda k_j com $j = 1, 2$, se define como positivo no intervalo $0 \leq k_j \leq \pi$, de tal forma que as funções de onda correspondentes se dirijam da esquerda à direita e da direita à esquerda, respectivamente. As energias e hopping que utilizaremos para modelar os contatos são: $\varepsilon_h = 2$ e $h = 1$, em unidades de $V = 4eV$. Com as auto-funções, do problema de auto-valores (3.12), podemos encontrar que as matrizes que diagonalizam \tilde{X}_{00} são:

$$\hat{V}_0 = \begin{pmatrix} \hat{A}_1 & \hat{O} \\ \hat{O} & \hat{A}_2 \end{pmatrix}, \quad \hat{A}_j = \frac{1}{\sqrt{2i \sin k_j}} \begin{pmatrix} e^{ik_j} & e^{-ik_j} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Depois de achar a inversa de \hat{V}_0 , realizamos a transformação de similaridade $X_{0n} = \hat{V}_0^{-1} \tilde{X}_{0n} \hat{V}_0$, e obtemos que a matriz de transferência na cadeia dupla desordenada é [32],

$$X_{0n} = \begin{pmatrix} e^{ik_1}(1 + ia_{1n}) & ie^{-ik_1}a_{1n} & -ie^{ik_2}b_n & -ie^{-ik_2}b_n \\ -ie^{ik_1}a_{1n} & e^{-ik_1}(1 - ia_{1n}) & ie^{ik_2}b_n & ie^{-ik_2}b_n \\ -ie^{ik_1}b_n & -ie^{-ik_1}b_n & e^{ik_2}(1 + ia_{2n}) & ie^{-ik_2}a_{2n} \\ ie^{ik_1}b_n & ie^{-ik_1}b_n & -ie^{ik_2}a_{2n} & e^{-ik_2}(1 - ia_{2n}) \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

onde

$$a_{jn} = \frac{\varepsilon_{1n} + \varepsilon_{2n}}{4 \sin k_j} \quad e \quad b_n = \frac{\varepsilon_{2n} - \varepsilon_{1n}}{4 \sqrt{\sin k_1 \sin k_2}}, \quad (3.16)$$

são quantidades reais e k_1 e k_2 estão definidos por (3.13). Finalmente a matriz de transferência que transfere uma onda plana do sítio $n = 0$ ao sítio $n = N_L + 1$ é dada pelo produto,

$$\hat{X}_L = \prod_{n=N_L+1}^0 X_{0n}. \quad (3.17)$$

3.2.1. Matriz S de espalhamento para uma cadeia dupla

Sabemos que o espalhamento de ondas planas em um sistema desordenado é governado pela matriz S ,

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} \hat{r} & \hat{t}' \\ \hat{t} & \hat{r}' \end{pmatrix}, \quad \hat{S}\hat{S}^\dagger = \mathbf{1} \quad (3.18)$$

que para o caso de sistemas de N -canais,

$$\hat{r} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots \\ r_{21} & r_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \quad e \quad \hat{t} = \begin{pmatrix} t_{11} & t_{12} & \cdots \\ t_{21} & t_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Aqui t_{ij} (t'_{ij}) e r_{ij} (r'_{ij}) são os coeficientes de transmissão e reflexão do canal i , quando um fluxo unitário incide desde a esquerda (direita) pelo canal j . Então, por exemplo, para um fluxo unitário que incide desde a esquerda pelo canal i deve-se cumprir as relações de conservação,

$$\sum_{j=1}^N (|t_{ji}|^2 + |r_{ji}|^2) = 1 \quad (3.20a)$$

e

$$\sum_{j=1}^N (|t'_{ij}|^2 + |r'_{ij}|^2) = 1. \quad (3.20b)$$

Resumindo, por meio da matriz \hat{S} pode-se expressar as amplitudes das ondas que saem, neste caso da cadeia dupla, em termos das amplitudes das onda que entram do lado contrario,

$$\begin{pmatrix} O \\ O' \end{pmatrix} = \hat{S} \begin{pmatrix} I \\ I' \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

sendo I e I' (O e O') as amplitudes das ondas que entram (saem) pela esquerda e direita da região de espalhamento, respectivamente. Na ref [32], Heinrichs encontrou que para

uma cadeia dupla, a matriz \hat{S} está dada por

$$\hat{S} = \frac{1}{\delta} \begin{pmatrix} \delta_1 & \delta_2 & X_{44} & -X_{24} \\ \delta_3 & \delta_4 & -X_{42} & -X_{22} \\ X_{11}\delta + X_{21}\delta_5 + X_{41}\delta_6 & X_{13}\delta + X_{23}\delta_5 + X_{43}\delta_6 & -\delta_5 & -\delta_6 \\ X_{31}\delta + X_{21}\delta_7 + X_{41}\delta_8 & X_{33}\delta + X_{23}\delta_7 + X_{43}\delta_8 & -\delta_7 & -\delta_8 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

onde,

$$\begin{aligned} \delta &= X_{22}X_{44} - X_{24}X_{42}, & \delta_1 &= X_{24}X_{41} - X_{44}X_{21}, & \delta_2 &= X_{24}X_{43} - X_{44}X_{23} \\ \delta_3 &= X_{42}X_{21} - X_{41}X_{22}, & \delta_4 &= X_{42}X_{23} - X_{22}X_{43}, & \delta_4 &= X_{42}X_{14} - X_{12}X_{44} \\ \delta_6 &= X_{12}X_{24} - X_{22}X_{14}, & \delta_7 &= X_{42}X_{34} - X_{32}X_{44}, & \delta_8 &= X_{32}X_{24} - X_{22}X_{34} \end{aligned} \quad (3.23)$$

são subdeterminantes da matriz X_L . Comparando (3.23) e (3.18), finalmente encontramos \hat{t} (\hat{t}') e \hat{r} (\hat{r}'). Por exemplo,

$$\hat{r}' = \frac{1}{\delta} \begin{pmatrix} -\delta_5 & -\delta_6 \\ -\delta_7 & -\delta_8 \end{pmatrix} \quad e \quad \hat{t}' = \frac{1}{\delta} \begin{pmatrix} X_{44} & -X_{24} \\ -X_{42} & X_{22} \end{pmatrix}, \quad (3.24)$$

são os coeficientes de reflexão e transmissão para um fluxo unitário que se dirige desde a direita à esquerda. Esse método já foi implementado, na Ref. [30], para estudar a localização eletrônica, na aproximação tight-binding, de uma dupla cadeia (não de DNA) com pouca desordem. As duas correlações, intra e inter cadeia foram consideradas. E o comprimento de localização foi obtido expandindo a condutância, até segunda ordem*.

Inocentemente poderíamos pensar na implementação computacional desse método, para o modelo do DNA, já que aparentemente não tem nenhum inconveniente, mas instabilidades numéricas aparecem e podem ser provocadas por diferentes fatores. O principal

*Entenda-se como condutância até segunda ordem, os três primeiros termos da expansão:

$$X_L = \prod_{n=N_L+1}^1 X_{0n} = X_{00}^{N_L} + \sum_{n=1}^{N_L} X_{00}^{N_L-n} X_{0n}^1 X_{00}^{n-1} + \sum_{m>n}^{N_L} X_{00}^{N_L-m} X_{0m}^1 X_{00}^{m-n-1} X_{0n}^1 X_{00}^{n-1} + \dots$$

com $X_{0n} = X_{00} + X_{0n}^1$.

deles é o *overflow* computacional difícil de superar, tanto que alguns trabalhos foram publicados só para apresentar novas tentativas de solução à instabilidade. Por exemplo, Yin e Tao [46] apresentaram um novo MMT para estudar o transporte em sistemas mesoscópicos bidimensionais. Eles consideraram o caso de um sistema homogêneo e ordenado. Inicialmente são encontrados os auto-valores $\lambda_i = D_{ii}$ (matriz diagonal de auto-valores)* diagonalizando a matriz transferência T_{so} do sistema. Os auto-valores podem ser classificados em dois tipos: $|\lambda_i| = 1$ e $|\lambda_i| \neq 1$ relacionados, respectivamente, com os modos propagantes e evanescentes. Agora imaginemos que o sistema tem um comprimento L e que, todos ou alguns dos modos sejam $|\lambda_i| > 1$. Então a matriz total de transferência é $(D)^{L-1}$, e seus elementos diagonais serão $|\lambda_{p+i}|^{L-1} \gg 1$ e da ordem de $(|\lambda_{p+i}|^{L-1})^N \dagger$, levando a um overflow da mesma ordem quando L é muito grande. Por outro lado, o DNA, que é um sistema desordenado, tem instabilidades devidas a fatores similares, e dar uma explicação rigorosa do mesmo tipo pode ser um pouco mais complicado. Porém, uma forma alternativa de olhar para essas instabilidades se mostra na figura 3.4. Na primeira delas, figura 3.4(a), mostra-se um contorno dos autovalores de cada matriz transferência (3.10), que compõe o sistema, para uma cadeia dupla de DNA com $N_L = 500$. Podemos ver que há três regiões: branca, cinza, e preta. Cada uma delas corresponde a regiões onde: só há modos propagantes (cujos produtos não são necessariamente propagantes), um dos modo é evanescente ou crescente, e onde todos os modos são evanescentes ou crescente, respectivamente. Se olharmos para a figura 3.4(b), onde se mostra um contorno de (3.20b) em função da energia e comprimento do DNA, vemos que com o aumento de N_L (número de matrizes multiplicadas) aparecem instabilidades justamente nas regiões onde os modos propagantes e evanescentes estão misturados, resultado em acordo com a explicação dada em [46]. Entretanto, na região

*A notação utilizada é adoptada da Ref. [46].

† p é o numero de modos propagantes para uma energia E e N é o numero de cadeias ou canais.

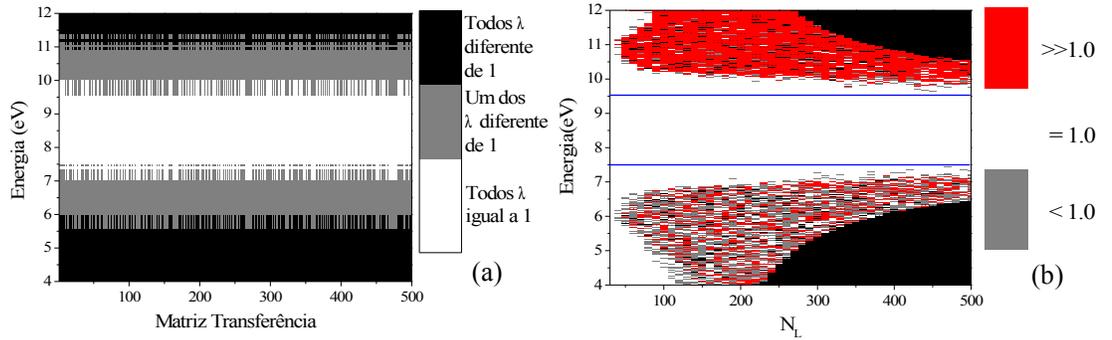


Figura 3.4: Instabilidades do MTM. (a) contorno de auto-valores $|\lambda|$ em função da energia de cada matriz de transferência para uma cadeia dupla de DNA com $N_L = 500$. (b) contorno da relação de continuidade (3.20b) em função da energia e o comprimento N_L do DNA, mostra a instabilidade do método. A faixa preta mostra a região de overflow numérico.

de energia, na qual só há modos propagantes vemos que não há nenhuma instabilidade (região entre linhas azuis) para sistemas (DNA) cada vez mais longos.

Já que o MMT só funciona para comprimentos pequenos, no nosso caso $N_L \leq 30$ pares de base, devemos pensar em utilizar um outro método que seja bem mais estável que o MMT, para comprimento maiores. Neste trabalho optamos pelo método recursivo das funções de Green (MRFG), bem conhecido no estudo do transporte eletrônico em nanoestruturas [1, 2] e vale a pena dedicar uma parte do seguinte capítulo para descrever sua implementação.

LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA NO DNA: MÉTODO RECURSIVO DAS FUNÇÕES DE GREEN

Vimos que a matriz \hat{S} nos dá uma resposta à saída de um contato devido a uma excitação no contato contrário. No entanto, as funções de Green, que é um conceito muito mas poderoso, dá uma resposta em qualquer ponto devido a uma excitação em um outro ponto. No transporte de elétrons não interagentes, as únicas excitações serão provocadas pelas ondas que incidem pelos contatos. E para essa classe de excitações as funções de Green e a matriz S são dois conceitos que estão relacionados. Para outras classes de excitações como interação elétron-elétron ou elétron-fonon, a utilidade das funções de Green é muito mais evidente, mas ao mesmo tempo a matriz S não pode dar uma resposta clara ou simples para tais excitações. Neste capítulo nos restringiremos só ao caso de elétrons não interagentes, para o qual a linguagem das funções de Green é muito útil no cálculo da matriz \hat{S} . Além disso, uma breve definição e resumo das mais relevantes propriedades das funções de Green serão apresentadas.

4.1 Generalidades das funções de Green

Na representação independente do tempo a equação de Schrödinger, para uma partícula, pode ser escrita como,

$$[E - H]\Psi = 0 \quad (4.1)$$

onde H é o hamiltoniano da partícula. Já que H é hermitiano, obedece a equação de auto-valores,

$$H|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle. \quad (4.2)$$

As auto-funções $|\phi_n\rangle$ formam uma base completa de estados que cumprem as propriedades de completeza $\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1$ e ortonormalidade $\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}$ e todos os auto-valores E_n são reais devido à hermeticidade de H . Podemos definir a função de Green (ou operador), $G(E)$, correspondente a (4.1), como

$$[E - H]G(E) = 1, \quad (4.3)$$

com $G(E)$ cumprindo as mesmas condições de contorno que a função Ψ . Formalmente $G(E)$ pode ser escrita como

$$G(E) = \frac{1}{E - H}, \quad (4.4)$$

que é definida em todo o espectro exceto nas singularidades, $E = E_n$. Porém, para evitar essas singularidades as funções de Green são expressas como [47]

$$G^\pm(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(E \pm i\eta) \equiv \frac{1}{E - H \pm i\eta}, \quad (4.5)$$

assumindo sempre η como uma quantidade infinitesimal real e positiva. Finalmente, as funções de Green podem ser reescritas, usando a relação de completeza em termos dos auto-valores e das auto-funções de H , como

$$G^\pm(E) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{E - E_n \pm i\eta}. \quad (4.6)$$

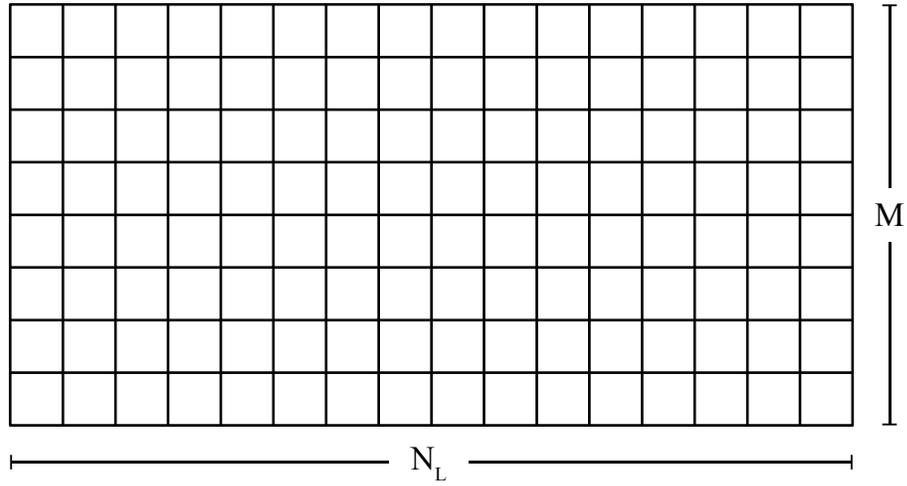


Figura 4.1: Exemplo de Rede 2D com $M \times N_L$ sítios igualmente espaçados nas duas direções.

4.1.1. Função de Green do DNA

Uma rede quadrada pode ser considerada como um plano bidimensional de $M \times N_L$ sítios, onde M é o número de cadeias horizontais e N_L o numero de cadeias transversais, ver figura 4.1. Então, o modelo de cadeia dupla do DNA, da figura 2.2, pode-se ajustar como um plano bidimensional de $2 \times N_L$ sítios com duas cadeias horizontais e de comprimento N_L , com os hopping V e V' constantes. O Hamiltoniano tight-binding (2.1), que modela o DNA, está dado pela matriz $2N_L \times 2N_L$, na representação de sítios (i, j) :

$$H = \begin{pmatrix} h_1 & U_{11} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ U_{21} & h_2 & U_{23} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & U_{32} & h_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & h_{N_L-1} & U_{N_L-1, N_L} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & U_{N_L, N_L-1} & h_{N_L} \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Em geral esse tipo de matrizes é chamado de tridiagonal e neste caso, os elementos são submatrizes de 2×2 :

$$h_i = \begin{pmatrix} \varepsilon_{i,1} & V' \\ V' & \varepsilon_{i,2} \end{pmatrix} \quad e \quad U_{i\pm 1,i} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Se prestarmos atenção em (4.8), veremos que h_i representa o hamiltoniano dos pares de base do DNA e o acoplamento entre eles está determinado pelas submatrizes $U_{i\pm 1,i}$. Finalmente, o operador função Green é obtido invertendo a matriz:

$$G^\pm(E) = \begin{pmatrix} E' - h_1 & -U_{11} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -U_{21} & E' - h_2 & -U_{23} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -U_{32} & E' - h_3 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & E' - h_{N_L-1} & -U_{N_L-1,N_L} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -U_{N_L,N_L-1} & E' - h_{N_L} \end{pmatrix}^{-1} \quad (4.9)$$

onde por simplicidade escrevemos $E' = E \pm i\eta$.

4.1.2. Função de Green dos contatos

Um contato semi-infinito, $N_L \rightarrow \infty$, pode ser descrito por um hamiltoniano do tipo tight-binding com interação entre primeiros vizinhos. Uma forma geral pode ser dada como

$$H^{semi} = \sum_{i=N_L+1}^{\infty} \sum_{j=1}^M (\varepsilon_h |i, j\rangle \langle i, j| + t_h |i, j\rangle \langle i+1, j| + t_h |i, j\rangle \langle i-1, j| + t_v |i, j\rangle \langle i, j+1| + t_v |i, j\rangle \langle i, j-1|), \quad (4.10)$$

com hopping t_h na direção longitudinal, t_v na direção transversal e energia ε_h de cada sítio. As funções de Green para esse tipo de hamiltonianos não podem ser achadas

por uma simples inversão matricial do tipo (4.9) devido ao tamanho infinito da rede. Além disso, poucas expressões analíticas para as funções de Green de contatos semi-infinitos são conhecidas. Para contatos do DNA, nós utilizaremos uma rede semi-infinita quadrada com $M = 2$, para a qual existe uma expressão analítica da função de Green [2]:

$$G_N^{semi}(j, j') = \sum_{\nu=1}^M \chi_{\nu}^*(j) \tilde{G}^{semi}(\nu) \chi_{\nu}(j'), \quad (4.11)$$

onde

$$\tilde{G}^{semi}(\nu) = \frac{2p}{q^2} \left[1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q}{p}\right)^2} \right]. \quad (4.12)$$

A equação (4.11) define a transformação unitária que converte a função de Green $\tilde{G}^{semi}(\nu)$ na representação de modos, à função de Green $G_N^{semi}(j, j')$ na representação de sítios. Considerando as condições de contorno como sendo as de um poço infinito nas bordas transversais, $j = 1$ e $j = 2$ do contato, a função de onda do elétron é quantizada na direção transversal,

$$\chi_{\nu}(j) = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \sin\left(\frac{\pi\nu j}{M+1}\right), \quad (4.13)$$

onde $\nu = 1, 2$ define o modo. Os termos p e q que dependem do modo ν e da energia, podem ser calculados mediante as expressões [2]:

$$p(\nu) = E - \varepsilon_h - 2t_v \cos\left(\frac{\pi\nu}{M+1}\right) \quad e \quad q = -2t_h. \quad (4.14)$$

4.2 Relação entre as funções de Green e a matriz \hat{S}

Nesta seção queremos expressar em termos das funções de Green os elementos da matriz S discutidos na seção 3.2.1 de um sistema multi-canal. Acharmos que na presente dissertação o espaço é inadequado para apresentar uma derivação formal das relações em

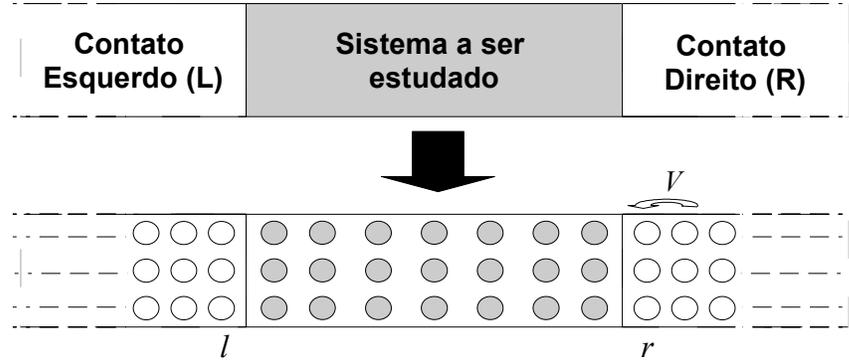


Figura 4.2: Esquema de discretização. Nesse exemplo particular, o número de cadeias é $M=3$.

questão, mas o leitor interessado pode encontrar uma explicação detalhada em varias referencias [2]. Por simplicidade assumimos que o sistema total consiste de dois contatos semi-infinitos paralelos a uma direção longitudinal em particular e separados pelo sistema a ser estudado. A figura 4.2 ilustra um exemplo desse sistema. Nessa figura ilustramos a transformação de um sistema contínuo a um outro discreto que é descrito na aproximação tight-binding. No presente caso de modelagem do DNA, tal passagem não é necessária. As relações entre a matriz \hat{S} e as funções de Green dos contatos já foram matéria de estudo de muitos autores [48, 49]. Mas Sols *et. al* [50] conseguiram adaptar os resultados dos trabalhos anteriores para sistemas tight-binding, obtendo as relações finais para os coeficientes de transmissão e reflexão [2, 50, 51]:

$$t_{\nu'\nu}(E) = -i2V \sqrt{\sin \theta_{\nu'} \sin \theta_{\nu}} e^{(\theta_{\nu'} - \theta_{\nu})l} \langle \nu' | G_{rl}^+(E) | \nu \rangle \quad (4.15)$$

$$r_{\nu'\nu}(E) = \sqrt{\sin \theta_{\nu'} / \sin \theta_{\nu}} e^{(\theta_{\nu} + \theta_{\nu'})l} \left[i2V \sin \theta_{\nu'} \langle \nu' | G_{ll}^+(E) | \nu \rangle - \delta_{\nu'\nu} \right].$$

Os índices l e r correspondem aos índices das cadeias transversais, mais distantes à esquerda e direita, respectivamente, que conectam os contatos com o sistema de estudo e $\theta_n = k_{\nu} a$, onde k_{ν} é o vetor de onda longitudinal. É importante ressaltar que em (4.15) a função de Green deve ser entendida como retardada na representação de modos transversais.

4.3 Método Recursivo de Funções de Green (MRFG)

Agora apresentamos o MRFG, um método muito eficiente para calcular as funções de Green que aparecem em (4.15). Para começar introduzimos a equação geral de Dyson de uma função de Green exata [48, 52]

$$G = G^{(0)} + G^{(0)} V G, \quad (4.16)$$

onde $G^{(0)}$ representa a função de Green não “perturbada” e V a “perturbação”. No presente contexto G^0 é a função de Green para os pares de base e V a matriz de hopping entre pares. Nós utilizaremos essa equação para obter as relações recursivas para a função de Green exata de um sistema quasi-unidimensional conectado a contatos nos seus extremos. Para isso, primeiro devemos derivar expressões de recorrência intermediárias antes de obter as expressões finais da função de Green. Para cada fórmula intermediária, empregamos a equação (4.16) variando adequadamente $G^{(0)}$ e V . A primeira família de funções de Green G^L gera-se recursivamente de esquerda à direita. Repetindo o mesmo procedimento de direita à esquerda geramos um outro grupo de funções G^R . Finalmente, unimos estas duas famílias para obter a função de Green exata G de todo o sistema.

O sistema é dividido em $N + 2$ cadeias transversais, cada uma com M canais ou modos transversais, ver figura 4.3. As cadeias 0 e $N + 1$ representam os contatos à esquerda e direita, respectivamente. As funções $G_0^L(E)$ e $G_0^R(E)$ correspondem às funções de Green não conectadas dos contatos e devem ser conhecidas previamente. $g_n(E) = (E - h_n + i\eta)^{-1}$ é a função de Green da n -ésima cadeia transversal isolada e também é conhecida de antemão. Todas as cadeias transversais estão acopladas através das matrizes $U_{n-1,n}$ (esquerda-direita) e $U_{n,n+1}$ (direita-esquerda), com $n = 2, \dots, N$. A primeira e última cadeias estão conectadas com o primeiro vizinho por meio das matrizes de acoplamento $u_{0,1}^L$, $u_{1,0}^L = u^L$ e $u_{N,N+1}^R$, $u_{N+1,N}^R = u^R$. Para nossa conveniência, a representação de

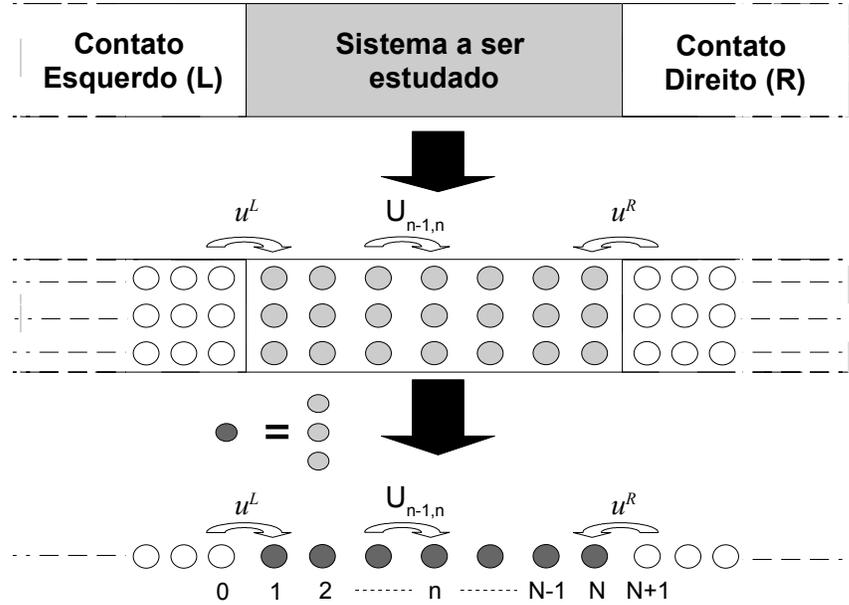


Figura 4.3: Simplificação do sistema discreto, cada sítio final representa uma cadeia transversal. No exemplo particular do DNA um par de base.

sítios longitudinais será utilizada. Os índices espaciais serão indicados em cada função, exceto para as funções G_0^L , G_0^R , e g_n . Porém $G_{n,m}(E)$ é a função (matriz) de Green que conecta as cadeias correspondentes aos sítios n e m .

4.4 Família G^L de funções de Green

Para gerar a família de funções de Green G^L de esquerda à direita, primeiro vamos supor que $G^{(0)} = G_0^L + g_1$ e $V = u_{0,1}^L + u_{1,0}^L$, ver à esquerda da figura 4.4. Logo, usando a expressão (4.16), obtemos

$$G_{1,1}^L = g_1 + g_1 u^L G_{0,1}^L \quad (4.17a)$$

e

$$G_{0,1}^L = G_0^L u^L G_{1,1}^L. \quad (4.17b)$$

Substituindo (4.17b) em (4.17a), $G_{1,1}^L$ pode-se expressar como,

$$G_{1,1}^L = [I - g_1 u^L G_0^L u^L]^{-1} g_1 \quad (4.18a)$$

ou, já que $g_1 = [E - h_1]^{-1}$, podemos escrever

$$G_{1,1}^L = [E - h_1 - u^L G_0^L u^L]^{-1}. \quad (4.18b)$$

Com $G_{1,1}^L$ na mão, agora podemos achar as $N - 1$ funções de Green restantes da família G^L usando as fórmulas de recursividade que podemos obter da equação de Dyson, (4.16). Para derivar essas fórmulas, suponhamos que $G^{(0)} = G_{n-1,n-1}^L + g_n$ e $V = U_{n-1,n} + U_{n,n-1}$. Substituindo em (4.16) facilmente pode-se encontrar

$$G_{n,n}^L = [I - g_n U_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L U_{n,n-1}]^{-1} g_n \quad (4.19)$$

com $n = 2, \dots, N$. Novamente, já que geralmente $g_n = [E - h_n]^{-1}$, podemos escrever

$$G_{n,n}^L = [E - h_n - U_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L U_{n,n-1}]^{-1}, \quad (4.20a)$$

a qual é acompanhada por:

$$G_{0,n}^L = G_{0,n-1}^L U_{n-1,n} G_{n,n}^L, \quad (4.20b)$$

que conecta o sítio mais distante à esquerda, ou seja o sítio zero, com o sítio correspondente a n . Esses sítios longitudinais representam, no exemplo de DNA, um par de sítios na direção transversal.

4.5 Família G^R de funções de Green

Seguindo os mesmos passos da família da esquerda, mas agora da direita à esquerda (ver à direita da figura 4.4), vamos supor que $G^{(0)} = G_{N+1}^R + g_N$ e $V = u_{N,N+1}^R + u_{N+1,N}^R$

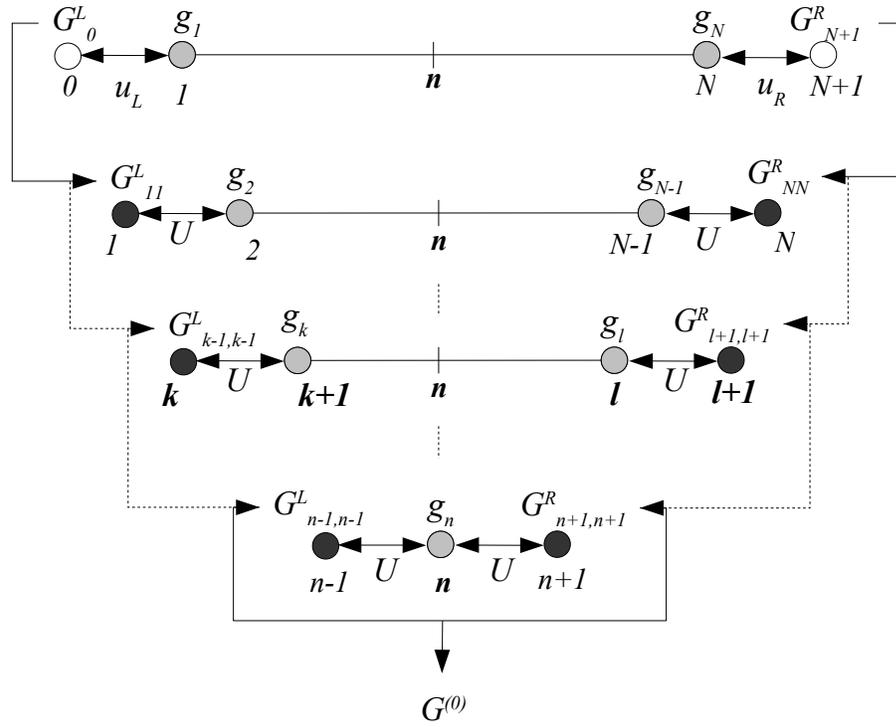


Figura 4.4: Representação geral do MRFG.

para assim achar

$$G_{N+1,N}^R = G_{N+1}^R u^R G_{N,N}^R, \quad (4.21a)$$

junto com

$$G_{N,N}^R = [E - h_N - u^R G_{N+1}^R u^R]^{-1}. \quad (4.21b)$$

Uma vez encontradas as funções de Green em (4.21) e fazendo uso, novamente, de (4.16) podemos obter as expressões de recursividade,

$$G_{N+1,n}^R = G_{N+1,n+1}^R U_{n,n+1} G_{n,n}^R, \quad (4.22a)$$

e

$$G_{n,n}^R = [E - h_n - U_{n,n+1} G_{n+1,n+1}^R U_{n+1,n}]^{-1}. \quad (4.22b)$$

onde supusemos $G^{(0)} = G_{n+1,n+1}^R + g_n$ e $V = U_{n,n+1} + U_{n+1,n}$ com $n = N - 1, \dots, 1$.

4.6 Família G de funções de Green do sistema

Suponhamos que, usando as equações de recursividade (4.20) e (4.22), chegamos ao sítio n ($1 \leq n \leq N$), como se mostra na figura 4.4. O mais indicado para obter a família G de funções de Green do sistema é assumir $G^{(0)} = G_{n-1,n-1}^L + g_n + G_{n+1,n+1}^R$ com $V = U_{n-1,n} + U_{n,n-1} + U_{n,n+1} + U_{n+1,n}$. Usando a relação de recorrência de Dyson (4.16) mais uma vez, podemos encontrar finalmente as fórmulas de recursividade para as funções de Green do sistema total, as quais são,

$$G_{0,n} = G_{0,n-1}^L U_{n-1,n} G_{n,n}, \quad (4.23a)$$

$$G_{N+1,n} = G_{N+1,n+1}^R U_{n+1,n} G_{n,n}, \quad (4.23b)$$

e

$$G_{n,n} = [E - h_n - U_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L U_{n-1,n} - U_{n,n+1} G_{n+1,n+1}^R U_{n+1,n}]^{-1}. \quad (4.23c)$$

Para calcular as matrizes de transmissão (esquerda à direita) e reflexão (à esquerda), dadas por (4.15), fazemos $n = N + 1$ em (4.23a) e $n = 0$ em (4.23c), respectivamente. No entanto, se queremos as matrizes no sentido contrário devemos substituir $n = 0$ em (4.23b) e $n = N + 1$ em (4.23c), para obter respectivamente a matriz de transmissão (direita à esquerda) e a matriz de reflexão (à direita).

4.7 Localização dos estados eletrônicos no DNA modelado como uma dupla cadeia

Uma vez com as ferramentas nas mãos para calcular a condutância de Landauer dada por (2.3), e lembrando que o modelo do DNA considerado aqui é bem descrito pelo Hamiltoniano tight-binding (2.1) com seus respectivos parâmetros mostrados na tabela

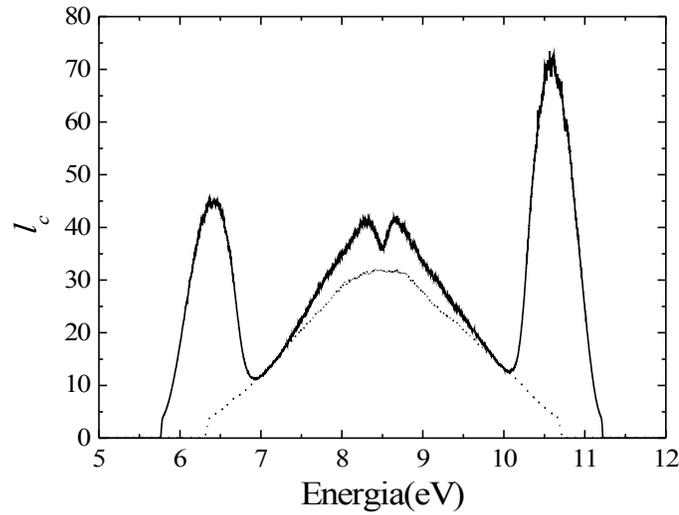


Figura 4.5: Comprimento de localização em função da energia para uma única e dupla cadeia de DNA.

2.1, podemos determinar o comprimento de localização usando (2.5) e o número de participação dado em (2.6).

Como ponto de partida para uma análise das duas definições de localização estudadas neste trabalho, o comprimento de localização em função da energia é analisado para duas situações diferentes (ver figura 4.5). A primeira delas, linha contínua, mostra o caso de uma cadeia dupla com emparelhamento de base representando o DNA, enquanto a linha pontilhada corresponde ao resultado de uma única cadeia do DNA. Comparando essas duas curvas vemos um significativo aumento no comprimento de localização (da dupla cadeia de DNA) na janela de energia onde a densidade de estados de uma cadeia única apresenta seu máximo valor. O efeito de conectar as duas cadeias tendo em conta o emparelhamento de bases manifesta-se com o aumento do comprimento de localização em até quase uma ordem de grandeza. Tal aumento já foi reportado em trabalhos prévios calculando a razão de participação entre outros resultados similares também publicados anteriormente. Essas curvas apresentadas são para um sistema com comprimento finito de 1250 pares de base (pb).

Um comprimento de localização $l_c \approx 70$ pb em uma cadeia de 1250 pb sugere à primeira vista que a correspondente função de onda não se estende significativamente pela dupla cadeia, mas devemos lembrar que em geral o comprimento de localização não é uma medida da extensão da função de onda [38]. Para sistemas compridos esta pequena diferença entre esses conceitos não tem conseqüências maiores. Não obstante, para sistemas menores a diferença entre o comprimento de localização e a extensão da função de onda pode ser mais importante.

Na figura 4.6 duas funções de onda de uma dupla cadeia com 1250 pb de comprimento são apresentadas. Na figura 4.6(a) um estado com $l_c \approx 15$ pb está claramente confinado em uma pequena porção do sistema, enquanto isso na figura 4.6(b), um estado com $l_c \approx 70$ pb propaga-se por quase toda a dupla cadeia. Também é interessante o fato que esses estados tenham modulações fortes que representam-se como ressonâncias através do sistema. Em outras palavras, a função de onda exponencial envolvente caracterizada pelo comprimento de localização não pode apreender todos os aspectos importantes do problema. Apesar destes exemplos, certamente estamos falando ainda de estados verdadeiramente localizados no limite termodinâmico.

O tamanho finito do sistema é uma escala importante e comparável ao comprimento de localização, sempre e quando estiver entre o regime difusivo ($L \ll l_c$) e o regime localizado ($L \gg l_c$). As duas grandezas, o comprimento de localização e o número de participação são analisadas em função do comprimento da cadeia dupla na energia $E \approx 10,6\text{eV}$, figura 4.7(a) e 4.7(b), respectivamente. Ambas grandezas aumentam inicialmente conforme aumenta o comprimento em sistemas pequenos, como era de se esperar no regime difusivo ou o que nós chamamos de efetivamente delocalizado. Deste comportamento o que mais se destaca são as flutuações do comprimento de localização até um comprimento da cadeia de $N_L \approx 1000$ pb, figura 4.7(b). Para cadeias mais compridas, o comprimento de localização permanece constante, $l_c \approx 70$ pb. Devemos

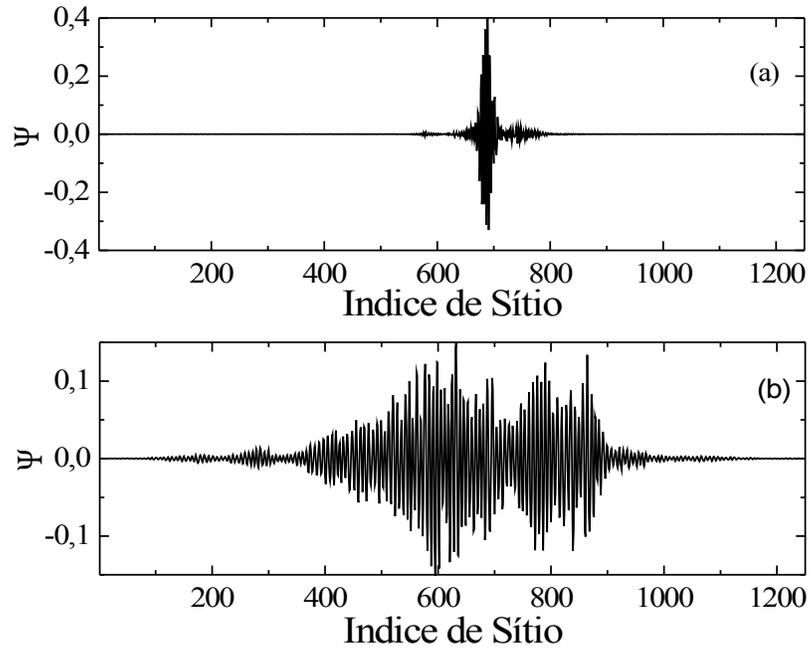


Figura 4.6: Função de onda para estados de uma dupla cadeia de DNA com diferentes comprimentos de localização. (a) Estado com energia $E \approx 10\text{eV}$ e $l_c \approx 15$ pb. (b) Estado com energia $E \approx 10,6\text{eV}$ e $l_c \approx 70$ pb.

lembrar que os contatos podem influenciar nesses resultados, pois o comprimento de localização é obtido a partir da probabilidade de transmissão. Os parâmetros dos contatos utilizados aqui estão definidos no capítulo anterior. É importante ressaltar aqui que as bandas dos contatos utilizados são bem mais largas do que o espectro de energia da cadeia central de DNA investigada. Aproximadamente para o mesmo comprimento, o número de participação começa a saturar, figura 4.7(a), como é geralmente esperado para sistemas com $L > l_c$. Esses resultados implicam que uma melhor definição da extensão da função de onda poderia ser necessária. Essa medida da extensão da função de onda aparenta ser muito precisas (e é no mínimo do tamanho do sistema) na região onde as flutuações no comprimento de localização são pequenas. Por outro lado, a saturação do número de participação não é tão clara, quando comparamos as duas quantidades na figura 4.7. Entretanto, essas flutuações no número de participação tem sido discutidas

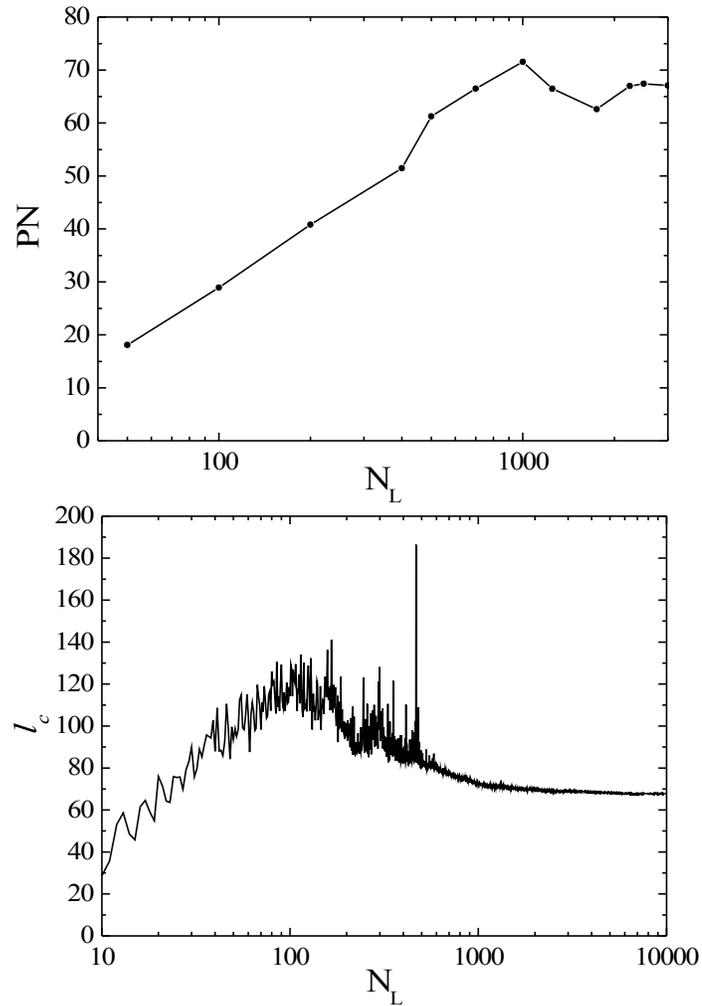


Figura 4.7: Comprimento de localização, (a), e número de participação, (b), na energia $E \approx 10,6\text{eV}$ para uma dupla cadeia de DNA em função do comprimento em unidades de pares de base.

como possível parâmetro de ordem para transições localização-delocalização [53].

O desaparecimento das flutuações no comprimento de localização e a saturação do número de participação em função do comprimento da cadeia sugere que a medida da extensão da função de onda pode ser melhorada por uma comparação direta de ambas grandezas, l_c e PN . Na figura 4.8 o PN e o l_c são comparados no mesmo espectro de energia já mostrado na figura 4.5. A figura 4.8(a) é para uma dupla cadeia de 500 pb,

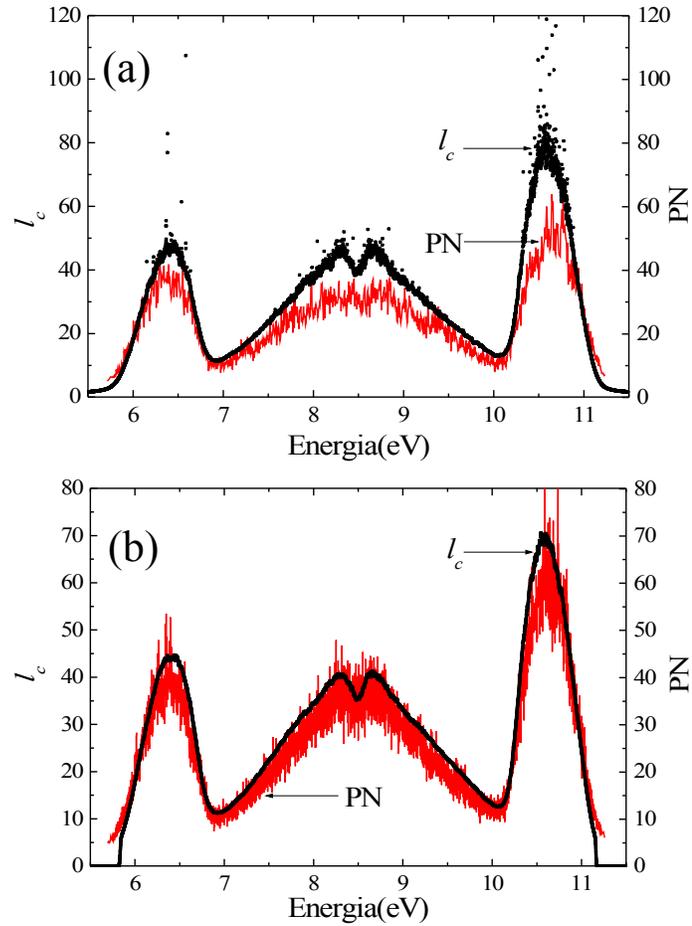


Figura 4.8: Comparação entre o comprimento de localização e o número de participação em função da energia para uma dupla cadeia de DNA de diferentes comprimentos: (a) 500 pb e 2000 pb.

enquanto a figura 3.8(b) é para uma dupla cadeia de comprimento 2000 pb.

Essa comparação direta é uma avaliação meticulosa da extensão da função de onda na transição do regime localizado ao regime difusivo, quando o comprimento de localização é comparável com o tamanho do sistema. É interessante ver que ambas PN e l_c coincidem quase exatamente em sistemas mais compridos que a extensão da função de onda. Nesse limite, PN e l_c tem o mesmo valor apesar de serem obtidas por dois caminhos completamente diferentes. Enquanto PN é calculado da diagonalização de um sistema

finito, l_c é obtido da probabilidade de transmissão. O afastamento das duas grandezas acontece somente para cadeias que são menores que a extensão da função de onda. Um exemplo desse fato pode ser visto na figura 4.8(a). Nela vemos que para comprimentos de localização menores (perto de $E \approx 10.6\text{eV}$ e $E \approx 7.0\text{eV}$), os afastamentos são também menores, já que o limite $L \gg l_c$ é melhor satisfeito. Conseqüentemente podemos pensar em uma caracterização adicional da extensão da função de onda além de simplesmente definir um comprimento da localização por meio da comparação das duas definições do grau de localização: o número de participação e o comprimento de localização a partir da condutância. Essa caracterização é válida só nos regimes difusivo e localizado, e obviamente não tem sentido no regime de sistemas verdadeiramente delocalizados para os quais o comprimento de localização diverge e o número de participação atinge seu máximo valor para cadeias finitas.

Como estudo complementar do problema, inspecionamos diretamente a condutância em função do comprimento da cadeia dupla, em vez de derivar uma quantidade como o comprimento de localização. Na figura 4.9 ilustramos a condutância para a energia associada ao maior número de participação. Na figura 4.9(a), para uma cadeia dupla de DNA, essa energia é $E \approx 10.6\text{eV}$ discutida anteriormente. Entretanto a figura 4.9(b) ilustra o comportamento para uma cadeia dupla com energias de sítios similares, mas simétricas por pares, ($\varepsilon_A = 10.5\text{eV}$, $\varepsilon_T = 9.5\text{eV}$, $\varepsilon_C = 10.3\text{eV}$, and $\varepsilon_G = 9.7\text{eV}$ [29]) às energias do DNA, mas com um hopping inter cadeia maior: $V'/V = 3/2$. Para esse caso o maior valor do número de participação encontra-se em $E \approx 14.7\text{eV}$. Nas duas situações só um canal de transmissão está sendo considerado e assim o limite superior para a condutância é $G = G_0$.

Para a cadeia dupla de DNA na figura 4.9(a) a condutância decresce rapidamente conforme o comprimento do sistema aumenta, e pode-se ver que as amplitudes das flutuações incrementam significativamente para comprimentos além de uns quantos centos

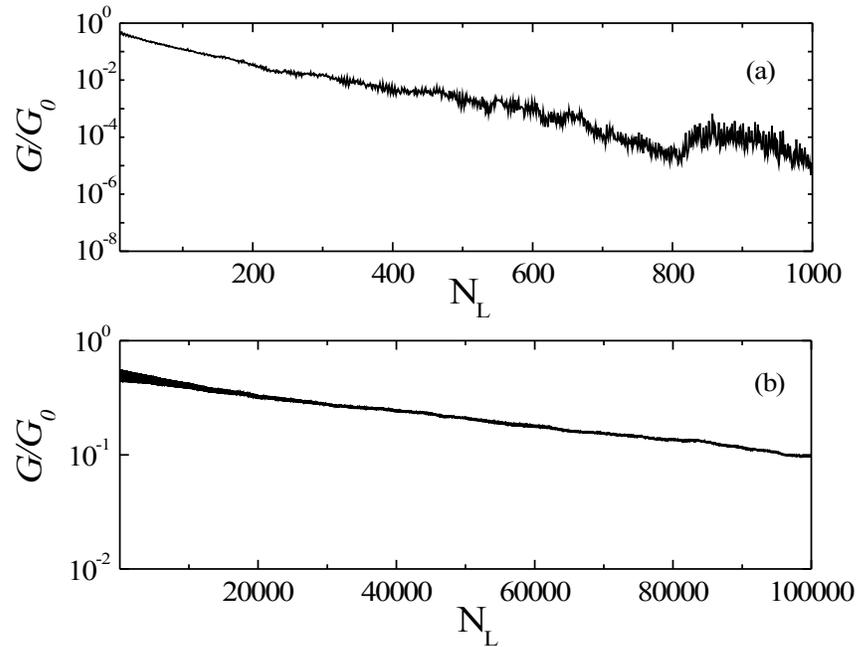


Figura 4.9: Condutância em energias selecionadas em função do comprimento da cadeia dupla. (a) DNA real, (b) DNA falso com hopping inter cadeia maior, $V'/V = 3/2$.

pares de base. Essas flutuações estão relacionadas a efeitos ressonantes que apresentam-se para valores pequenos na condutância. Enquanto isso, o decaimento da condutância, como podemos ver, não é bem descrito por uma envolvente com decaimento exponencial para caso do DNA. Não obstante, a condutância ainda apresenta valores apreciáveis até vários centos pares de base de comprimento ($N_L \approx 250$ pbs).

Por outro lado, a outra cadeia dupla na figura 4.9(b), é de alguma maneira intrigante. A queda da condutância é bem devagar conforme o comprimento aumenta e permanece suave ao longo do comprimento inteiro mostrado aqui. É notável que flutuações significativas não apresentam-se no espaço inteiro da figura, significando que a função de onda continua estendendo através do máximo comprimento mostrado. Nossas simulações foram até 10^5 pbs, o que pode ser considerado dentro da escala macroscópica, se lembramos que a distância entre pares de base é 3.4\AA , então 10^5 pbs representariam uma extensão

de $34\mu\text{m}$. De fato, esse resultado não só revela a extensão da onda senão também um $l_c \approx 10^5$ pbs, valor onde começa haver tendência à saturação.

CONCLUSÃO

Um estudo das propriedades de localização de estados eletrônicos em cadeias simples e duplas foi feito. Para ambos sistemas utilizou-se duas das definições mais conhecidas na literatura, a razão de participação e o comprimento de localização. Enquanto a primeira foi obtida pela diagonalização do Hamiltoniano tight-binding, a segunda foi determinada da condutância de Landauer, relacionada diretamente com a probabilidade de transmissão dos sistemas.

As probabilidades de transmissão são consideradas como o verdadeiro problema. Para achá-las, dois métodos foram utilizados, o método de matriz transferência e o método recursivo das funções de Green. O primeiro deles mostrou muita eficiência para cadeias simples, capítulo 1, onde se considerou cadeias efetivas unidimensionais modelando polianilinas. Encontrou-se que as duas definições de localização eletrônica coincidem satisfatoriamente nesse caso. Não obstante, para cadeias duplas aparecem instabilidades permitindo estudar só sistemas não maiores que algumas centenas de pares de base no DNA.

Devido às instabilidades apresentadas no método de matriz transferência em cadeias duplas, tivemos a necessidade de implementar outro método. O método recursivo das funções de Green foi implementado com resultados muito alentadores. Utilizando-o, a condutância de Landauer para cadeias duplas de DNA, com muitas centenas de pares

de base foi obtida. Assim, o comprimento de localização para cadeias duplas de DNA pode ser calculado e finalmente as duas definições de localização foram comparadas no capítulo 3.

As principais descobertas dessa comparação no capítulo 3 podem ser resumidas em: (i) na comparação entre a razão de participação e comprimento de localização, ambas quantidades praticamente coincidem para $L \gg l_c$. (ii) o tamanho do sistema no qual discrepâncias aparecem entre as duas quantidades pode ser considerado como uma indicação da extensão da função de onda. A extensão da função de onda é no mínimo o comprimento do sistema, quando para este comprimento as flutuações no l_c somem e o NP começa a saturar. Vale a pena mencionar que a extensão da função de onda pode ser uma ordem de grandeza maior que o comprimento de localização de alguns dos estados eletrônicos discutidos no presente trabalho chamados de efetivamente delocalizados, e a sua vez uma medida importante para definir o transporte eletrônico sistemas mesoscópicos. Alguns aspectos sugerem propostas para trabalhos futuros, como, por exemplo, a existência de um máximo no l_c em função do comprimento do sistema, em vez de uma simples saturação monotônica, além de explorar sistematicamente a definição de extensão da função de onda como grandeza para definir localização em sistemas desordenados.

APÊNDICE - A

MÉTODO RECURSIVO DAS FUNÇÕES DE GREEN

Sabemos que a equação de Dyson está dada por,

$$G = G^{(0)} + G^{(0)} V G, \quad (\text{A-1})$$

onde $G^{(0)}$, é função de Green não “perturbada”, que se define adequadamente junto com a “perturbação” V que acopla dois pares de base para nosso presente modelo. De acordo a nossa representação, os índices são dados pelos pares de base,

$$\langle n|G(E)|m\rangle = G_{n,m} \quad (\text{A-2})$$

aqui $G_{n,m}$ é a função de Green que conecta as cadeias transversais ou pares de base n e m . Tomando o sandwiched a equação de Dyson (A-1) pode ser reescrita como,

$$G_{n,m} = G_{n,m}^{(0)} + \sum_{k,l} G_{n,k}^{(0)} V_{k,l} G_{l,m} \quad (\text{A-3})$$

onde a relação de completeza dos estados $|k\rangle$ e $|l\rangle$ foi incluída. Essa ultima equação, é o ponto de partida para gerar as diferentes familias de funções de Green.

A-1 Família G^L das funções de Green

De acordo com a figura 4.4 vamos supor, inicialmente que $G^{(0)} = G_0^L + g_1$ e $V = U_{0,1} + U_{1,0}$, que são as funções de Green e a matriz de acomplamento entre o contato (G_0^L) e o primer par de base (g_1), com o fim de gerar a família G^L . Substituindo em (A-3), vemos que a mesma se reduz a,

$$G_{n,m}^L = G_{n,m}^{(0)} + G_{n,0}^{(0)}U_{0,1}G_{1,m}^L + G_{n,1}^{(0)}U_{1,0}G_{0,m}^L, \quad (\text{A-4})$$

com a qual, fazendo primeiro $n = m = 1$ e logo $n = 0$ e $m = 1$, podemos escrever o seguinte grupo de equações,

$$G_{1,1}^L = g_1 + g_1 u^L G_{0,1}^L \quad e \quad G_{0,1}^L = G_0^L u^L G_{1,1}^L \quad (\text{A-5})$$

tendo em conta que, $U_{0,1} = U_{1,0} = u^L$, $G_{0,0}^{(0)} = G_0^L$ e $G_{1,1}^{(0)} = g_1$. Substituindo a segunda na primeira equação de (A-5), encontramos que,

$$G_{1,1}^L = [I - g_1 u^L G_0^L u^L]^{-1} g_1 \quad (\text{A-6})$$

e já que $g_1 = (E - h_1 + i\eta)^{-1}$ podemos reescrever (A-6) como,

$$G_{1,1}^L = [E - h_1 - u^L G_0^L u^L]^{-1}. \quad (\text{A-7})$$

Agora, conhecendo $G_{1,1}^L$ podemos encontrar $G_{2,2}^L$, se supomos $G^{(0)} = G_{1,1}^L + g_2$ e $V = U_{1,2} + U_{2,1}$ e assim sucessivamente podemos gerar as restantes funções de Green se consideramos, em geral $G^{(0)} = G_{n-1,n-1}^L + g_n$ e $V = U_{n-1,n} + U_{n,n-1}$ que a sua vez substituindo em (A-3) podemos expressar a mesma como,

$$G_{k,m}^L = G_{k,m}^{(0)} + G_{k,n-1}^{(0)}U_{n-1,n}G_{n,m}^L + G_{k,n}^{(0)}U_{n,n-1}G_{n-1,m}^L. \quad (\text{A-8})$$

Escolhendo adequadamente primeiro $k = m = n$ e logo $k = n - 1$ e $m = n$ encontramos respectivamente,

$$G_{n,n}^L = g_n + g_n U_{n,n-1} G_{n-1,n}^L \quad e \quad G_{n-1,n}^L = G_{n-1,n-1}^L U_{n-1,n} G_{n,n}^L, \quad (\text{A-9})$$

onde temos usado $G_{n-1,n-1}^{(0)} = G_{n-1,n-1}^L$ e $G_{n-1,n-1}^{(0)} = G_{n-1,n-1}^L$. Agora, substituindo a segunda equação de (A-9) na primeira da mesma, podemos escrever

$$G_{n,n}^L = [1 - g_n U_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L U_{n-1,n}]^{-1} g_n, \quad (\text{A-10})$$

que pode ser expressada como

$$G_{n,n}^L = [E - h_n - U_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L U_{n-1,n}]^{-1} \quad (\text{A-11})$$

se temos em conta mais uma vez que $g_n = (E - h_n + i\eta)^{-1}$. A equação (A-11) vá acompanhada por uma outra que conecta o contato, $k = 0$ com o par de base, $m = n$,

$$G_{0,n}^L = G_{0,n-1}^L U_{n-1,n} G_{n,n}^L, \quad (\text{A-12})$$

e juntas conformam as formulas de recorrência para gerar a família G^L de funções de Green.

A-2 Família G^R das funções de Green

Seguindo os mesmos passo da seção anterior e fazendo $G^{(0)} = G_{N+1}^R + g_N$ e $V = U_{N,N+1} + U_{N+1,N}$ (ver figura 4.4) encontramos,

$$G_{N,N}^R = [E - h_N - u^R G_{N+1}^R u^R]^{-1} \quad e \quad G_{N+1,N}^R = G_{N+1}^R u^R G_{N,N}^R. \quad (\text{A-13})$$

se substituimos em (A-3). Novamente, conhecendo $G_{N,N}^R$ podemos gerar as seguintes formulas de recorrência,

$$G_{n,n}^R = [E - h_n - U_{n,n+1} G_{n+1,n+1}^R U_{n+1,n}]^{-1} \quad e \quad G_{N+1,n}^R = G_{N+1,n}^R U_{n+1,n} G_{n,n}^R, \quad (\text{A-14})$$

para as restantes funções de Green da família G^R , se supomos $G^{(0)} = G_{n+1,n+1}^R + g_n$ e $V = U_{n+1,n} + U_{n,n+1}$.

A-3 Família G das funções de Green do sistema

Agora vamos supor que temos chegado ao par de base n pela esquerda ou direita ($1 \leq n \leq N$), ver figura 4.4. Para obter as funções de Green do sistema usamos novamente (A-3) assumindo $G^{(0)} = G_{n-1,n-1}^L + g_n + G_{n+1,n+1}^R$ com $V = U_{n-1,n} + U_{n,n-1} + U_{n,n+1} + U_{n+1,n}$. Assim a equação (A-3) se reescreve como,

$$\begin{aligned} G_{k,m} &= G_{k,m}^{(0)} + G_{k,n-1}^{(0)} U_{n-1,n} G_{n,m} + G_{k,n}^{(0)} U_{n,n-1} G_{n-1,m} \\ &+ G_{k,n+1}^{(0)} U_{n+1,n} G_{n,m} + G_{k,n}^{(0)} U_{n,n+1} G_{n+1,m}. \end{aligned} \quad (\text{A-15})$$

Agora vamos supor, primeiro que $k = m = n$ para encontrar a primeira formula de recorrência,

$$G_{n,n} = g_n + g_g [U_{n,n-1} G_{n-1,n} + U_{n,n+1} G_{n+1,n}], \quad (\text{A-16})$$

onde temos tido em conta que $G_{n,n}^{(0)} = g_n$. Para as seguintes formulas de recorrência fazemos $k = n - 1, n + 1$ e $m = n, n$ com o qual encontramos respectivamente,

$$G_{n-1,n} = G_{n-1,n-1}^L U_{n-1,n} G_{n,n} \quad e \quad G_{n+1,n} = G_{n+1,n+1}^R U_{n+1,n} G_{n,n} \quad (\text{A-17})$$

onde também temos usado as relações: $G_{n-1,n-1}^{(0)} = G_{n-1,n-1}^L$ e $G_{n+1,n+1}^{(0)} = G_{n+1,n+1}^R$. Logo, substituindo (A-17) em (A-16),

$$G_{n,n} = \{1 - g_n [U_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L U_{n-1,n} + U_{n,n+1} G_{n+1,n+1}^R U_{n+1,n}]\}^{-1} g_n, \quad (\text{A-18})$$

e se lembramos novamente que $g_n = (E - h_n + i\eta)^{-1}$ podemos escrever finalmente,

$$G_{n,n} = [E - h_n - U_{n,n-1} G_{n-1,n-1}^L U_{n-1,n} - U_{n,n+1} G_{n+1,n+1}^R U_{n+1,n}]^{-1}, \quad (\text{A-19})$$

junto com,

$$G_{0,n} = G_{0,n-1}^L U_{n-1,n} G_{n,n} \quad e \quad G_{N+1,n} = G_{N+1,n+1}^R U_{n+1,n} G_{n,n}, \quad (\text{A-20})$$

que podem ser obtidas de (A-3) fazendo, respectivamente: $k = 0$ e $m = n$, e $k = N + 1$ e $m = n$.

Para calcular a matriz de transmissão, de esquerda para direita, usamos a primeira equação em (A-20) substituindo $n = N + 1$,

$$G_{0,N+1} = G_{0,N}^L u^R G_{N+1,N+1}, \quad (\text{A-21})$$

que vá acompanhada de,

$$G_{N+1,N+1} = [1 - G_{N+1}^R U_{N+1,N} G_{N,N}^L U_{N,N+1}]^{-1} G_{N+1}^R. \quad (\text{A-22})$$

Por outro lado, a matriz de reflexão pode ser calculada usando (A-18) com $n = 0$

$$G_{0,0} = [I - G_0^L u^L G_{1,1}^R u^L]^{-1} G_0^L. \quad (\text{A-23})$$

Lembremos que para calcular as funções de Green G devemos primeiro encontrar as famílias G^L e G^R , obtidas recursivamente, em especial as funções (matrizes): $G_{n,n}^L$ e $G_{n,n}^R$ junto com $G_{0,n}^L$ e $G_{N+1,n}^R$.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*(Cambridge University Press, 1995).
- [2] D.K. Ferry and S.M. Goodnick, *Transport in Nanostructures*(Cambridge University Press, 1997).
- [3] C. Joachim and M.A. Ratner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 8801 (2005).
- [4] D Porath, G Cuniberti, R Di Felice - Charge Transport in DNA-Based Devices in Long-Range Charge Transfer in DNA II Topics in Current Chemistry, vol. 237 Springer (2004).
- [5] *Introducing Molecular Electronics, Lecture Notes in Physics*, Vol. 680, G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter, (eds) Springer, Berlin, 2005.
- [6] *Molecular Electronics Science and Technology, Annals of the New York Academy of Science*, Vol. 852, A. Aviram and M.A. Ratner (eds), New York Academy of Sciences, New York, 1998.
- [7] *Molecular Electronics II, Annals of the New York Academy of Science*, Vol. 960, A. Aviram and M.A. Ratner and V. Mojica (eds), New York Academy of Sciences, New York, 2002.

-
- [8] R.M. Metzger, *Acc. Chem. Res.*, **9**, 2007 (1999).
- [9] W. Liang, M.P. Shores, M. Bockrath, J.R. Long, and H. Park, *Nature*, **417**, 725 (2002).
- [10] M. Thorwart, M. Grifoni, G. Cuniberti, H.W.C. Postman, and C. Dekker, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 196402 (2002).
- [11] E. Braun, Y. Eichen, U. sivan, and G. Ben-Yoseph, *Nature*, **391**, 775 (1998).
- [12] E.D. Mauro and C.P. Hollenberg, *Adv. Mat.*, **5**, 384 (1993).
- [13] C.M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Edn.*, **36**, 585 (1997).
- [14] A.J. Storm, J.V. Noort, S.D Vries, and C. Dekker, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3881 (2001).
- [15] D. Porath, A. Bezryadin, S.D. Vries, and C. Dekker, *Nature*, **403**, 635 (2000).
- [16] H.-W. Fink and C. Schönenberger, *Nature*, **398**, 407 (1999).
- [17] B. Xu, P. Zhang, X. Li, and N. Tao, *Nano letters*, **4**, 1105 (2004).
- [18] P.J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J.G. Herrero, P. Herrero, A.M. Baro, P. Ordejón, J.M. Soler, and E. Artacho, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4992 (2000).
- [19] A.Y. Kasumov, M. Kociak, S. Gueron, B. Reulet, V.T. Volkov, D.V. Klinov, and H. Bouchiat, *Science*, **291**, 280 (2001).
- [20] D.J. Thouless, *Phys. Rep.*, **13**, 93 (1974).
- [21] E. Hofstetter and M. Schreiber, *Phys. Rev. B* **48**, 16979 (1993).
- [22] R.J. Bell and P. Dean, *Discuss. Faraday Soc.*, **50**, 55 (1970).
- [23] R. Johnston and H. Kunz, *J. Phys. C*, **16**, 3895 (1983).

-
- [24] A. D. Mirlin and Y. V. Fyodorov, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 526 (1994).
- [25] D. A. Parshin and H. R. Schober, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4590 (1999).
- [26] M. Janssen, *Phys. Rep.* **295**, 1 (1998).
- [27] B. Kramer and A. MacKinnon, *Rep. Prog. Phys.* **56**, 1469 (1993).
- [28] Daphne Klotsa, Rudolf A. Römer and Matthew S. Turner, *Biophys. J.*, **89**, 2187 (2005).
- [29] R.A. Caetano and Peter. A. Schulz, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 126601 (2005).
- [30] V.M.K. Bagci and A.A. Krokhin, *Phys. Rev. B*, **76**, 134202 (2007).
- [31] E. Díaz, A. Sedrakyan, D. Sedrakyan, and F. Domínguez-Adame, *Phys. Rev. B*, **75**, 014201 (2007); A. Sedrakyan and F. Domínguez-Adame, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 059703 (2006)
- [32] J. Heinrichs, *Phys. Rev. B*, **66**, 155434 (2002).
- [33] V Hernandez, C Castiglioni, M Del Zoppo, G Zerbi - *Physical Review B* 50, 9815 (1994).
- [34] F. Hohls, U. Zeitler, R. J. Haug, R. Meisels, K. Dybko, and F. Kuchar, *Phys. Rev. Lett.* 89, 276801 (2002).
- [35] Y.J. Yan and H. Zhang, *J. Theor. Comput. Chem.*, **1**, 225 (2002).
- [36] K. Iguchi, *Int. J. Mod. Phys. B*, **18**, 1845 (2004).
- [37] J.D.H. Watson and F.H.C. Crick, *Nature*, **171**, 737 (1953).
- [38] Bernhard Kramer and Angus Mackinnon, *Rep. Prog. Phys.*, **56**, 1469 (1993).
- [39] V.I. Oseledec, *Trans. Mosc. Math. Soc.*, **19**, 197 (1968).

-
- [40] V.N. Tutubalin, *Theor. Probab. Appl.*, **13**, 65 (1968).
- [41] R. Rey-Gonzalez and Peter A. Schulz, *Phys. Rev. B*, **54**, 7103 (1996).
- [42] D.H. Dunlap, H-L. Wu, and P.W. Phillips, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 88 (1990).
- [43] P.A. Schulz, D.S Galvão, and M.J. Caldas, *Phys. Rev. B*, **44**, 6073 (1991).
- [44] H-l. Wu, William Goff, and Philip Phillips, *Phys. Rev. B*, **45**, 1623 (1992).
- [45] F. Guinea and J. A. Verges, *Phys. Rev. B*, **35**, 979 (1987).
- [46] ver por exemplo: arXiv:0709.3681v1 [cond-mat.mes-hall] 24 Sep 2007.
- [47] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*(Spring-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1979).
- [48] D.S Fisher and P.A. Lee, *Phys. Rev. B*, **23**, 6851 (1981).
- [49] A.D. Stone and A. Zsafer, *IBM J. Res. Develop.*, **32**, 384 (1988).
- [50] F. Sols, M. Macucci, U. Ravaioli and Karl Hess, *J. Appl. Phys.*, **66**, 8 (1989).
- [51] F. Sols, *Annals of Physics*, **214**, 386 (1992).
- [52] P.A. Lee and D.S Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 882 (1981).
- [53] I. F. dos Santos, F. A. B. F. de Moura, M. L. Lyra and M. D. Coutinho-filho, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 476213 (2007).